

Diplomová práce

**Vliv difúzních povlaků WC na technologii pájení a
odolnost vůči abrazi při výrobě dílců v letectví**

**Influence of WC diffusion coatings on soldering
technology and abrasion resistance in the
production of parts for aviation**

Jméno autora: Bc. Lukáš Klapka

Rok odevzdání: 2021

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá zkoumáním možností navýšení životnosti součástí, které jsou v náročných pracovních podmínkách degradovány abrazí. Důraz je věnován aplikaci povlaku WCx na materiálech Cres 347, Inconel 625 a Inconel 718 a na jeho abrazivzdorné vlastnosti. Následně je prověřena možnost aplikace WCx povlaku při výrobě pájených spojů, které jsou často používané pro výrobu dílců ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc, s. r. o. Na základě experimentů byl vyhodnocen povlak WCx jako relativně účinná varianta k docílení vyšší životnosti, a to s až o 33% zvýšením odolnosti proti abrazi. Při tvorbě pájeného spoje bylo zjištěno nadměrné smáčení povrchu WCx pájkou. Pájka tak více smáčela okolní povrch dílu s WCx povlakem, namísto tvorby spoje mezi díly. Pájený spoj byl ve většině případů nespojitý. Jediný stav, při kterém se projevil vyhovující spoj, nastal u vzorku s těsností spoje okolo 30μm. Výroba pájeného spoje s konstantní těsností je nicméně velice problematická.

Klíčová slova

Otěruvzdornost; povlak WC; PVD; tvrdé pájení

Abstract

The diploma thesis analyses the possibility of increasing the service life of components that are degraded by abrasion in demanding working conditions. The emphasis is given to the application of WCx coating on Cres 347, Inconel 625 and Inconel 718 materials and its abrasion resistant properties. Subsequently, it was investigated whether the application of WCx coating is feasible in the production of soldered joints, which is often used during the production of components in Honeywell Aerospace Olomouc, Ltd.. Based on the experiments, the WCx coating was evaluated as a relatively effective variant to achieve a longer service life, with up to 33% increase in abrasion resistance. While the soldered joint was being formed, an excessive wetting of the WCx surface was observed. The solder thus wetted the surrounding surface of the WCx coated part more, instead of forming a joint between the parts. This resulted in most cases in discontinuous soldered joint. The only condition under which an adequate joint was formed was when the joint tightness was approximately 30μm. However, the production of a solder joint with constant tightness is very problematic.

Key words

Wear resistance, WC coating, PVD, brazing

Poděkování

Největší díky patří vedoucímu této práce Ing. Josefu Hlinkovi, Ph.D. a konzultantovi této práce Ing. Janu Machalovi, za vynikající vedení a bezproblémovou spolupráci. Dále děkuji za možnost spolupráce firmám Honeywell Aerospace Olomouc, s. r. o., a SHM s.r.o. Zejména pak panu Ing. Vladimíru Sklenářovi, a panu Ing. Ondřeji Zindulkovi za spolupráci a odborné rady.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Materiály pro vysokoteplotní aplikace.....	2
3	Korozivzdorné oceli pro vysokoteplotní aplikace	5
3.1	Feritické korozivzdorné oceli	6
3.2	Martenzitické korozivzdorné oceli	7
3.3	Duplexní korozivzdorné oceli	8
3.4	Precipitačně vytvrditelné korozivzdorné oceli	8
3.5	Austenitické korozivzdorné oceli	9
3.6	Korozivzdorná ocel 347.....	11
4	Superslitiny pro vysokoteplotní aplikace na bázi Ni	14
4.1	Inconel 625	19
4.2	Inconel 718	21
5	Provozní degradace materiálů.....	24
5.1	Abrazivní opotřebení	25
5.2	Vliv materiálových vlastností na odolnost proti abrazi	28
5.3	Vliv prostředí na abrazivní opotřebení	32
6	Pájení.....	35
6.1	Smáčivost.....	36
6.2	Kapilarita	38
6.3	Tvrdé pájení	39
6.3.1	Design pájeného spoje	39
6.3.2	Základní materiál	41
6.3.3	Pájky pro tvrdé pájení	42
7	Abrazivzdorné povrchové úpravy	44
7.1	Vlastnosti abrazivzdorných povlaků	45

7.1.1	Tvrdost	46
7.1.2	Adheze	46
7.1.3	Youngův modul pružnosti	47
7.1.4	Lomová pevnost.....	47
7.1.5	Zbytkové napětí	48
7.2	Karbid wolframu.....	49
7.2.1	Tribologické vlastnosti WC povlaku vyrobeného metodou PVD	51
7.3	Technologie výroby povlaků	53
7.4	PVD povlakování	55
7.4.1	Naprašování doutnavým výbojem stejnosměrné diody	56
7.4.2	Magnetronové naprašování.....	57
7.4.3	Radiofrekvenční naprašování (RF).....	58
7.4.4	Naprašování iontovým paprskem (IBDA, IBSD).....	58
7.4.5	Napařování.....	59
7.4.6	Iontová implantace.....	60
7.5	Vznik vrstvy povlaku.....	61
8	Experimentální část.....	63
8.1	Experimentální materiál a technika	63
8.1.1	Základní materiál vzorků	63
8.1.2	Nanesení povlaku WCx	63
8.1.3	Galvanické niklování a proces tepelného zpracování.....	64
8.1.4	Experimentální technika hodnocení.....	67
8.2	Experimentální část 1	69
8.2.1	Hodnocení povrchu.....	69
8.2.2	Metalografická analýza povrchových vrstev	71
8.2.3	Tryskací zkouška	72

8.3	Experimentální část 2	77
8.3.1	Metalografické hodnocení	80
8.3.2	Hodnocení vlivu pájky na povlak WCx.....	85
9	Závěr	93
10	Literatura	96

1 Úvod

Životnost je jedním ze základních požadavků pro každý výrobek. Délka životnosti je primárně ovlivněna degradací materiálu a je jedním ze zásadních problémů, kterými se zabývá každý průmyslový sektor, včetně leteckého průmyslu. Na něj je kladen například velký důraz na snížení počtu odstávek letadel kvůli časté výměně součástí. Jejich díly musí odolat jak náročnému mechanickému zatěžování, tak vlivu okolního (pracovního) prostředí – jako např. vysokoteplotní koroze. Ve velké většině případů není součást namáhána pouze jedním z těchto faktorů, ale souběhem obou. V určitých aplikacích jsou ve většině případech součásti namáhány dvěma a více okolními vlivy, které při společném působení výrazně podporují degradaci materiálu. Díky velkým provozním požadavkům, je kladen důraz na náročný výběr materiálu, který musí splňovat potřebné vlastnosti a bylo zamezeno degradaci součástí.

Díly, které jsou nejčastěji vyrobeny z niklových superslitin a korozivzdorných ocelí, mohou být v pracovních podmínkách zatíženy jak mechanicky, korozně, tak i zvýšenou pracovní teplotou. Nicméně v některých náročných prostředích, ve kterých jsou tyto díly provozovány, nastává degradace materiálu dříve, než bylo očekáváno.

Jedním z problémů, kterými se zabývá společnost Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., s jejíž spoluprací byla vytvořena tato práce, je zvýšená frekvence oprav dílců, které mají sníženou životnost vlivem opotřebení kvůli provozu v prostředí se zvýšeným výskytem prachových částic v okolní atmosféře.

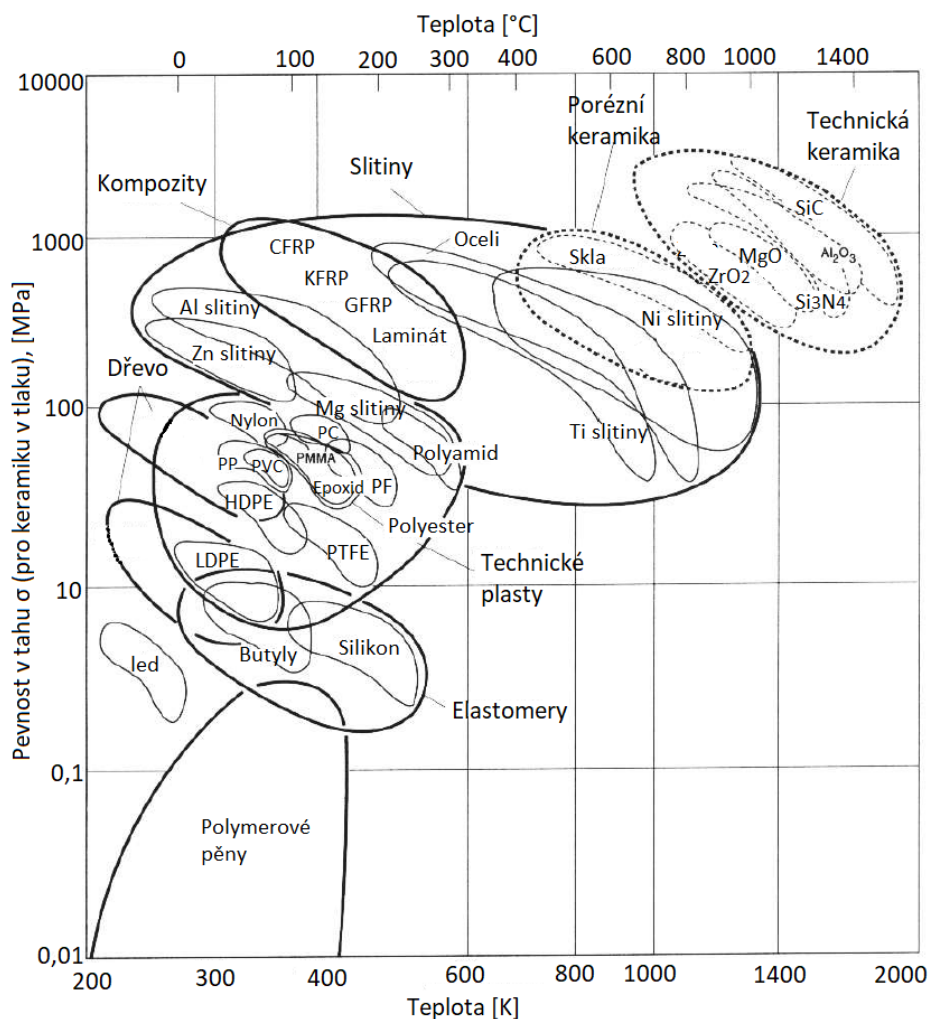
Výsledkem abraze materiálu nastává ohrožení funkčnosti této součásti a předčasná nutnost její výměny nebo opravy. Ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., která se zabývá výrobou a opravou těchto dílů, je v současné době preferována oprava poškozené součásti, z důvodu finančně nákladných materiálů a náročné výroby.

Metoda, která je v dnešní době široce používána pro součásti, které nelze vyrobit s požadovanými vlastnostmi pouze se základním materiálem, je vytvoření povlaku, kterým lze zlepšit jak odolnost proti korozi, vysoké teplotě, tak i odolnost proti abrazi.

V této práci je zkoumán vliv povlaku WCx na materiálech Inconel 718, Inconel 625 a Cres 347 na odolnost proti abrazi, s cílem navýšení životnosti takto namáhaných součástí, a reálnou aplikací při výrobě pájené sestavy.

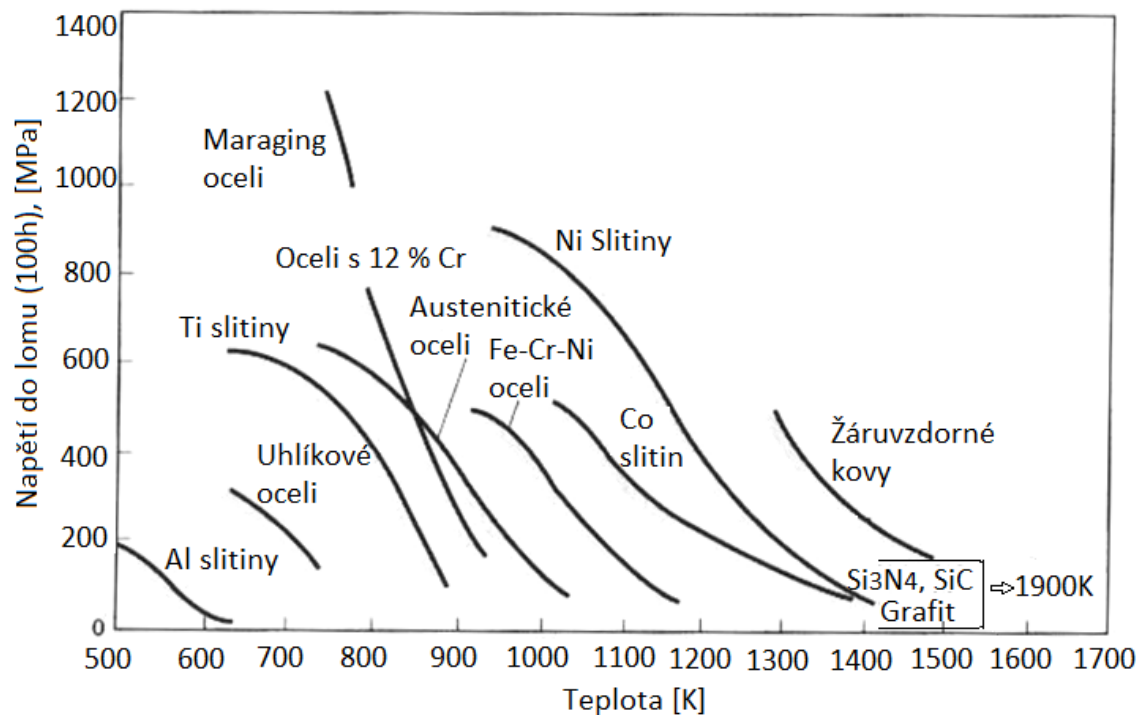
2 Materiály pro vysokoteplotní aplikace

Vysoko teplotní materiály se v širokém spektru odkazují na materiály s velmi dobrou žárupevností, žáruvzdorností, odolností vůči opalu, odolností v agresivních prostředích a stabilitou při teplotách od 260 °C do 1200°C. Přehled krátkodobé teplotní odolnosti a meze používané pro tyto aplikace, je uveden na Obr. 1. [1].



Obrázek 1: Závislost meze kluzu při krátkodobém působení teploty [1].

Obecně jsou tyto materiály používány v prostředích, kde probíhají spalovací procesy, jako například turbínové motory, pístové motory, elektrárny, pece a zařízení pro kontrolu znečištění atp. Hlavním kritériem vhodnosti použití je u těchto materiálů dlouhodobá stabilita mikrostruktury při působení vysokých teplot. Přehled závislosti možného namáhání za maximálních pracovních teplot těchto materiálů je uveden na obrázku 2 [1].



Obrázek 2: Maximální pracovní teploty vysokoteplotních materiálů [1].

Pro vysokoteplotní aplikace je důležitý výběr materiálu z pohledu bezpečnosti a ekonomiky. Všechny materiály mají své limitní vlastnosti a výběr je tedy založen na kompromisu mezi mechanickými vlastnostmi, především za zvýšených teplot, vyrobiteľností a cenou.

Materiály pro vysokoteplotní aplikace lze klasifikovat do několika sekcí:

- 1) Materiály na bázi železa
 - a) Uhlíkové a nízkolegované oceli
 - b) Korozi-vzdorné oceli
 - c) Duplexní oceli
 - d) Precipitačně vytvrditelné oceli
 - e) Litiny
- 2) Superslitiny
 - a) Superslitiny na bázi Ni
 - b) Superslitiny na bázi Ni-Fe
 - c) Superslitiny na bázi Co

3) Neželezné materiály

- a) Titanové slitiny
- b) Žárovzdorné kovy
- c) Nikl-chrom a nikl-thorium slitiny
- d) Slitiny na bázi intermetalických sloučenin
- e) Keramické materiály
- f) Uhlíkové kompozity

V kapitole 3 a 4 jsou uvedeny skupiny materiálů, kterými se dále zabývá tato práce.

3 Korozivzdorné oceli pro vysokoteplotní aplikace

Korozivzdorné oceli mohou být rozděleny do pěti sekcí, které jsou rozdílné ve své chemické a strukturní/mikrostrukturní charakteristice. Nejčastěji se dělí na feritické, martenzitické, austenitické, duplexní (austeniticko-feritické) a precipitačně vytvrditelné, u kterých jsou výsledné vlastnosti závislé na provedeném tepelném zpracování [1]. Prvky, které rozšiřují oblast austenitu směrem k nízkým teplotám, a tím podporují vznik austenitické struktury, se nazývají austenitotvorné a patří mezi ně např. nikl, mangan a dusík. Zatímco feritotvorné prvky stabilizují feritickou strukturu i za vyšších teplot a řadí se mezi ně např. chrom, křemík, molybden. Porovnání korozivzdorných ocelí pro vysokoteplotní aplikace je znázorněno na obrázku 2, kde lze vidět, že oceli na bázi Fe-Cr-Ni, v porovnání s ostatními ocelmi, vykazují nejvyšší pevnostní charakteristiku z hlediska zatížení při zvýšených teplotách. Výhodnějšími parametry pak disponují niklové superslitiny, u kterých lze dosáhnout vyšších hodnot napětí, při ještě vyšších teplotách.

Rozhodujícím prvkem k dosažení celkové odolnosti ocelí proti korozi je chróm, který vlivem vysoké afinity ke kyslíku, tvoří na povrchu oxidický film Cr_2O_3 . Podmínkou pasivace oceli je minimálně 11,7 % Cr rozpuštěného v tuhém roztoku [1]. V některých prostředích jsou korozivzdorné oceli a slitiny náchylné k různým druhům koroze, např. k bodové korozi, mezikrystalové korozi, šterbinové korozi nebo koroznímu praskání. Výběrem vhodné oceli nebo slitiny a jejich zpracováním, mohou být projevy koroze eliminovány. Pro zmírnění náchylnosti k mezikrystalové korozi se používá legování Nb, které z důvodu vyšší afinity k uhlíku, než je pozorovatelná u chromu, vytváří karbidy přednostně, a tím snižuje obsah uhlíku v matici, čímž potlačuje vznik nežádoucích karbidů chrómu na hranicích zrn. Oceli legované titanem nebo niobem se nazývají stabilizované.

V rámci standardních typů výše uvedených ocelí, vykazují nejvyšší odolnost proti korozi legované austenitické oceli na bázi Cr-Ni, které vykazují vysoké hodnoty houževnatosti, ale nižší pevnostní úroveň, zatímco pro martenzitické korozivzdorné oceli je typická nejnižší korozní odolnost, vysoká pevnost a nízké parametry houževnatosti. Z ekonomického hlediska jsou martenzitické korozivzdorné oceli nejméně nákladné, nejdražší jsou pak disperzně zpevněné korozivzdorné oceli.

3.1 Feritické korozivzdorné oceli

Tyto oceli jsou legované primárně chromem a mají mřížku kubickou prostorově centrovanou (BCC, body centered cubic). Chrom se do těchto ocelí přidává v rozmezí 10,5–30 %, některé druhy mohou obsahovat molybden, křemík, hliník, titan, niob, síru a selen, které zlepšují specifické vlastnosti vybraných slitin. Typy materiálů, které patří do této kategorie, jsou sepsány v tabulce 1.

Feritické oceli jsou feromagnetické a oproti martenzitickým ocelím se neprovádí jejich kalení. Obecně tyto oceli nemají vysokou pevnost. Mez kluzu se u žíhaných feritických ocelí pohybuje v rozmezí 275–350 MPa. Také nízká houževnatost a velká náchylnost ke zkřehnutí omezuje možnosti aplikací. Hlavní vlastností, kterou vyniká, je odolnost proti korozi a tvorbě povrchových korozních trhlin, jak ve venkovních atmosférických podmínkách, tak i v chloridovém prostředí. Hodnoty pevnosti při vysokých teplotách jsou u feritických ocelí na relativně nízké úrovni v porovnání s martenzitickými a austenitickými druhy. Jsou používány v aplikacích za vysokých teplot, především díky jejich antikorozním vlastnostem, resp. odolnosti vůči opalu. Nedílným parametrem pro výběr aplikace je také relativně nízká cena výroby. Například ocel 409, se používá pro konstrukci tepelně a korozně namáhaných výfukových systémů v automobilovém průmyslu, díky vysoké teplotní odolnosti a odolnosti proti mezikrystalové a důlkové korozi [1].

Tabulka 1: Feritické korozivzdorné oceli. [1]

Druh oceli	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti	Další
405	0,15 max.	13	-	-	-	-	-	0,2 Al
406	0,15 max.	13	-	-	-	-	-	4,0 Al
409	0,08 max.	11	0,5	-	-	-	6xC min.	-
429	0,12 max.	15	-	-	-	-	-	-
430	0,12 max.	16	-	-	-	-	-	-
434	0,12 max.	17	-	1,0	-	-	-	-
439	0,07 max.	18,25	-	-	-	-	12xC min.	1,10 Ti max.
18 SR	0,05	18	-	-	-	-	0,40 max.	2,0 Al max.
18 Cr-2Mo	-	18,5	-	2,0	-	(a)	(a)	0,8 (Ti+Nb) max.
446	0,20 max.	25	-	-	0,25	-	-	-

3.2 Martenzitické korozivzdorné oceli

Tyto oceli mají martenzitickou strukturu s tetragonální prostorově centrovanou mřížkou (bct, body centered tetragonal). Jsou feromagnetické, zpevněné tepelným zpracováním a odolné proti korozi v relativně slabých korozních prostředích. Martenzitické druhy ocelí jsou z korozivzdorných ocelí hodnoceny jako nejméně odolné proti korozi, nicméně vykazují nejvyšší hodnoty pevnosti. Druhy těchto ocelí jsou sepsány v tabulce 2.

Chrom se v těchto slitinách pohybuje obecně v rozpětí 10,5 – 18 % a množství uhlíku dosahuje až 1,2 %. Chrom a uhlík jsou vždy nastaveny tak, aby bylo po tepelném zpracování dosaženo martenzitické struktury. Prvky jako Nb, Si, W a V se do slitiny přidávají kvůli dosažení požadovaných vlastností po popouštění. Niklem, který je v těchto ocelích v menším množství, lze v některých médiích upravit korozní odolnost a zvýšit houževnatost.

V žíhaném stavu, ve kterém jsou tyto oceli vhodnější pro obráběcí a tvářením operace, se může minimální hodnota meze kluzu pohybovat okolo hranice 275 MPa, kterou však lze zvýšit tvářením za studena.

Tyto oceli jsou vždy tepelně zpracovány, a to jak kalením, tak i popouštěním. Výsledná pevnost v tahu může ve specifických případech dosahovat až 1900 MPa, jako například u oceli AISI440C. Maximální pevnost je primárně ovlivněna množstvím uhlíku. Čím větší je požadavek na pevnost, tím menších hodnot tažnosti a houževnatosti je zpravidla dosaženo. V závislosti na tepelném zpracování se mění také tvrdost, která se pohybuje od 150 HB pro materiály v žíhaném stavu, až do 600 HB (58 HRC) pro kalené oceli.

Ve výběru aplikací, pro které jsou tyto oceli vhodné, například ocel 410 a její modifikace pro výrobu dílů parních turbín, tryskových motorů a plynových turbín, je brána v úvahu vyšší hodnota pevnosti v tahu, dobré creepové a únavové vlastnosti, spolu s mírnou korozní a teplotní odolností do teplot 650 °C [1].

Tabulka 2: Kalené a popouštěné martenzitické korozivzdorné oceli [1]

Druh oceli	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti	Další
403	0,15 max	12	-	-	-	-	-	-
410	0,15 max	12,5	-	-	-	-	-	-
410Cb	0,15 max	12,5	-	-	-	0,12	-	-
416	0,15 max	13	-	0,6 (b)	-	-	-	0,15 min S
422	0,20	12,5	0,75	1,0	-	-	-	1,0 W, 0,22 V

H-46	0,12	10,75	0,5	0,85	0,07	0,30	-	0,20 V
Moly Ascoloy	0,14	12	2,4	1,80	0,05	-	-	0,34 V
Greek Ascoloy	0,15	13	2,0	-	-	-	-	3,0 W
Jethete M-152	0,12	12	2,5	1,7	-	-	-	0,3 V
Almar 363	0,05	11,5	4,5	-	-	-	10xC min	-
431	0,20 max	16	2,0	-	-	-	-	-
Lapelloy	0,30	11,5	-	2,75	-	-	-	0,25 V

3.3 Duplexní korozivzdorné oceli

Duplexní oceli mají strukturu tvořenou feritem (bcc) a austenitem (fcc). Poměr fází je řízený chemickým složením a tepelným zpracováním. Většina ocelí je nastavena na vyvážený poměr obou fází ve stavu po žíhání. Hlavní legující prvky jsou chrom a nikl. Další legující prvky, které mohou pomáhat vyvažovat poměry fází a zajišťovat korozní odolnost, jsou N, Mo, Cu, Si a W.

U duplexních ocelí je možné docílit meze kluzu v rozmezí 550–690 MPa v žíhaném stavu. Tyto hodnoty jsou významně vyšší než v případě, kdy je struktura pouze feritická nebo pouze austenitická. Navzdory těmto relativně vysokým hodnotám při pokojové teplotě, jsou duplexní oceli po vystavení vysoké teplotě náchylné ke zkřehnutí, a tím ztrátě mechanických vlastností, především houževnatosti. Obecně tedy duplexní oceli nejsou vhodné pro vysoko teplotní aplikace.

3.4 Precipitačně vytvrditelné korozivzdorné oceli

Tyto oceli jsou primárně legovány niklem a chromem a jejich hlavním výrobním parametrem je tepelné zpracování, přesněji stárnutí. Při stárnutí je pro vznik precipitátů důležité, aby slitina obsahovala legury, jako jsou Al, Ti, Nb, nebo Cu. Tyto druhy ocelí se mohou vyskytovat s austenitickou, semiaustenitickou ale i martenzitickou maticí. Druhy ocelí podle s martenzitickou a semiaustenitickou maticí jsou sepsány v tabulce 3. Poměr austenitu a martenzitu je řízeno pomocí rozpouštěcího žíhání. Před provedení procesu stárnutí mohou být oceli tvářeny za studena, tím se dosáhne zjednodušení reakcí pro vznik vytvrzujících precipitátů [1].

Tabulka 3: Precipitačně vytvrditelné martenzitické korozi-vzdorné oceli [1].

Druh oceli	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti	Další
Custom 450	0,05 max	15,5	6,0	0,75	-	8xC min	-	1,5 Cu
Custom 455	0,03	11,75	8,5	-	-	0,30	1,2	2,25 Cu
15-5 PH	0,07	15	4,5	-	-	0,30	-	3,5 Cu
17-4 PH	0,04	16,5	4,25	-	-	0,25	-	3,6 Cu
PH 13-8 Mo	0,05	12,5	8,0	2,25	-	-	-	1,1 Al

Precipitačně vytvrditelné semi-austenitické korozi-vzdorné oceli

Druh oceli	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti	Další
AM - 350	0,10	16,5	4,25	2,75	0,10	-	-	-
AM - 355	0,13	15,5	4,25	2,75	0,10	-	-	-
17-7 PH	0,07	17	7,0	-	-	-	-	1,15 Al
PH 15-7 Mo	0,07	15	7,0	2,25	-	-	-	1,15 Al

3.5 Austenitické korozi-vzdorné oceli

Tento druh ocelí vyniká svojí kubickou plošně centrovanou mřížkou (fcc, faced centered cubic), která je podmíněna legujícími prvky jako je nikl, molybden a dusík. Tyto oceli jsou v zásadě nemagnetické v žíhaném stavu a mohou být zpevněny pouze tvářením za studena. Excelují také svými kryogenními vlastnostmi a dobrou vysoko teplotní pevností.

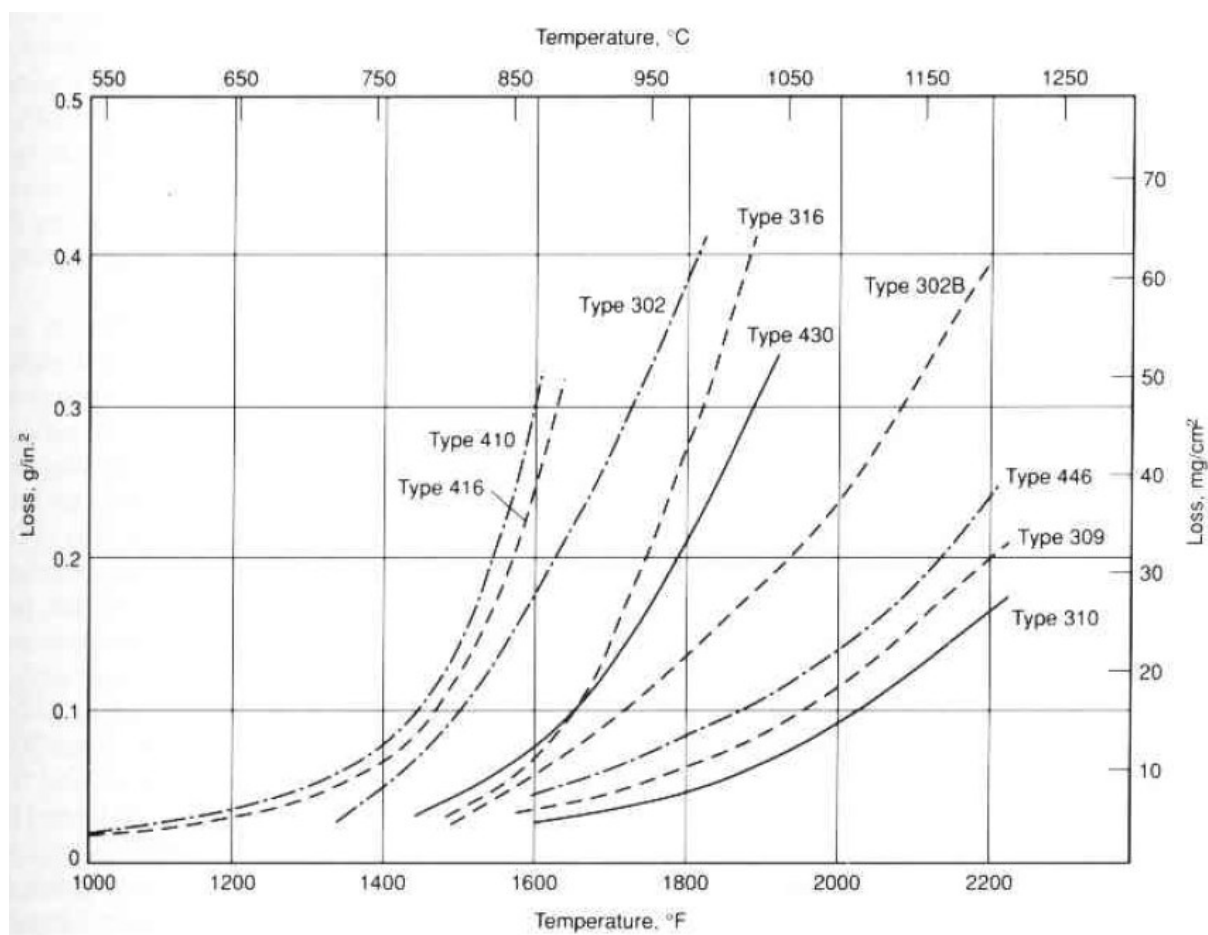
Obsah chromu se obecně pohybuje v rozmezí 16–26 %, množství niklu až do 35 % a manganu až do 15 %. Série ocelí 200, jejíž chemické složení je podrobněji popsáno v tabulce 4, obsahují 4 – 15,5 % Mn, max. 7 % Ni a max. 0,36 % N. Série ocelí 300, do které patří také ocel 347, je opět rozebrána v tabulce 4. Obsahuje oproti sérii 200 větší množství niklu, ale pouze do 2 % Mn. Oceli v této sérii obsahují také prvky jako jsou Mo, Si, Cu, Al, Ti a Nb, které zajistí vlastnosti, jako odolnost proti halogenidové důlkové korozi a odolnost proti oxidaci. Přídavek síry nebo selenu zlepšuje, stejně jako u feritických ocelí, obrobitelnost. Mez kluzu se za pokojové teploty u série korozi-vzdorných ocelí 300 pohybuje v rozmezí 200–275 MPa v žíhaném stavu, nicméně modifikace s vyšším množstvím dusíku, mohou docílit hodnot až 500 MPa. Ze všech druhů korozi-vzdorných ocelí, lze obecně u austenitických dosáhnout nejvyšších hodnot pevností za zvýšených teplot [1].

Tabulka 4: Austenitické korozivzdorné oceli [1].

druh oceli	C	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti	Další
304	0,08 max	19	10,0	-	-	-	-	-
309	0,2 max	23	13,0	-	-	-	-	-
310	0,25 max	25	20,0	-	-	-	-	-
316	0,08 max	17	12,0	2,5	-	-	-	-
317	0,08 max	19	13,0	3,5	-	-	-	-
321	0,08 max	18	10,0	-	-	-	5xC min, 0,70 max	
347	0,08 max	18	11,0	-	-	10xC min(C)		1,0 (Nb+Ta) max, 0,75 Si
347H	0,04-0,10	18	11,0	-	-	8xC min(C)		1,0 (Nb+Ta) max, 0,75 Si
348	0,08 max	18	11,0	-	-	8xC min(C)		0,10 Ta max, 1,0 (Nb+Ta) max
201	0,15 max	17	4,2	-	0,25 max	-	-	-
202	0,09	18	5,0	-	0,10	-	-	8,0 Mn
204 (Nitronic 30)	0,03 max	16	2,25	-	0,30	-	-	16,0 Mn
205	0,08	17, 2	1,4	-	0,36	-	-	-
216	0,05	10	6,0	2,5	0,35	-	-	8,5 Mn
Nitronic 33	0,08 max	18	3,0	-	0,30	-	-	13,0 Mn

Austenitické korozivzdorné oceli dobře odolávají teplotám okolo 640 °C, zásluhou dobré odolnosti vůči creepu, na rozdíl od feritických, které ztrácejí svoji pevnost. Spolu s tím se u těchto ocelí okolo 475 °C, neprojevuje zkřehnutí, ani problémy s proměnlivou tažností v tenkých a tepelně namáhaných partiích součástí, jako u feritických druhů. Nicméně tento problém již může nastat při dlouhodobé expozici na teplotách okolo 540–800 °. Tento jev nastane v případě, kdy se vyloučí větší množství křehké, tvrdé intermetalické fáze σ , která krystalizuje v tetragonální soustavě.

Příčinou vynikající oxidační odolnosti těchto slitin, je zejména zvýšený obsah chromu a niklu. Porovnání několika různých korozivzdorných ocelí ve zmíněné oxidační odolnosti při vyšší teplotě, je znázorněno na obrázku 3. Například studie podle Brasunas et. al. [2] uvádí, že oxidační chování slitin Fe-Cr-Ni, obsahující nad 10 % Ni a 11 – 36% Cr, které jsou vystavené směsi vzduchu s H₂O při teplotách 870 – 1200°C po dobu 100 – 1000h, razantně odolávají oxidaci [1].



Obrázek 3: Oxidační odolnost při zvýšené teplotě u různých druhů korozivzdorných ocelí [1].

3.6 Korozivzdorná ocel 347

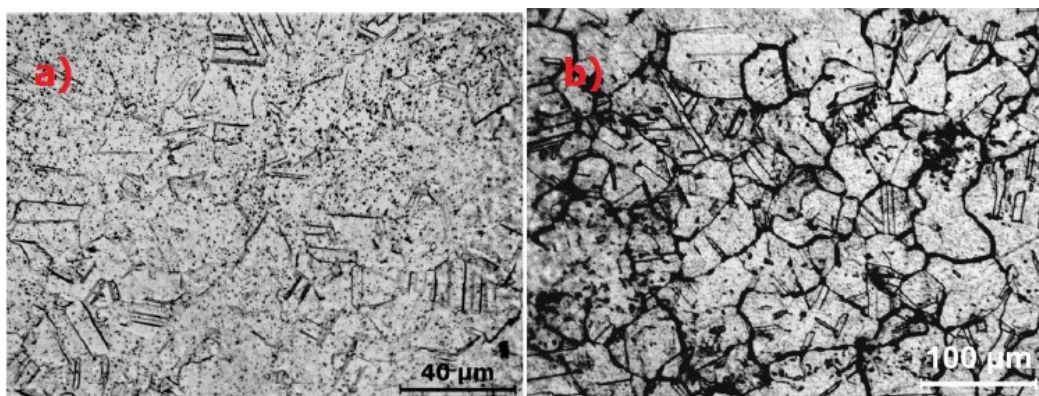
Stabilizovaná austenitická korozivzdorná ocel 347, jejíž chemické složení je znázorněno v tabulce 4, je díky dobré odolnosti vůči zkřehnutí a creepové deformaci, široce používána v součástech určených pro vysoko teplotní aplikace, jako jaderné reaktory, kotle, topná tělesa a chemické reaktory. Stabilizační prvek Nb je silnější karbidotvorná látka než Cr, proto se používá v boji proti zcitlivění hranic zrn při vysokých teplotách, i v austenitických korozivzdorných ocelích. Nb vede k tvorbě NbC precipitátů, když je materiál žíhaný a

izotermicky stárnutý. NbC stabilizuje ocel proti precipitaci karbidů typu $M_{23}C_6$ na hranicích zrn, které by jinak vedly k úbytku chrómu a ztrátě odolnosti materiálu proti korozi. Obsah Nb je obecně osmkrát až desetkrát vyšší než celkové hmotnostní % C + N přítomných ve slitině. Jemné NbC karbidy obvykle precipitují intergranulárně a zvyšují pevnost a odolnost proti creepu.

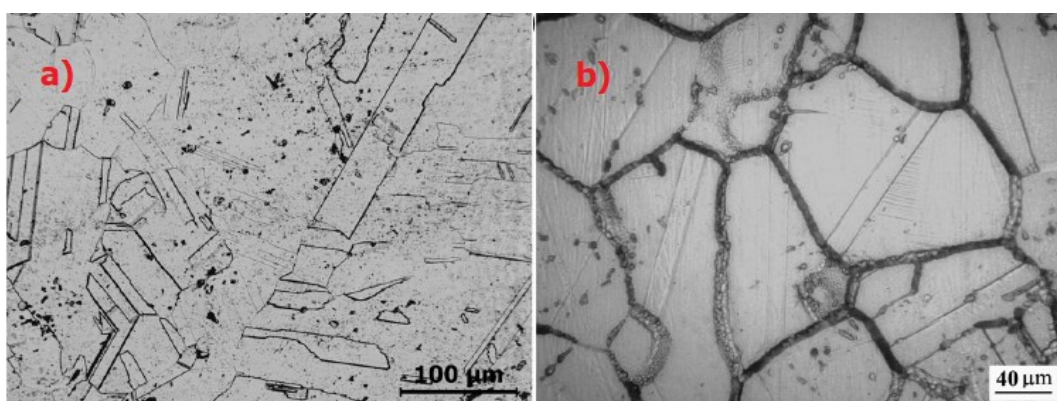
Stabilizované austenitické korozivzdorné oceli se často používají pro svařované díly. Svařování ovlivňuje mikrostrukturu základního materiálu, v blízkosti tepelně ovlivněné zony (TOZ) a může způsobit lokální změnu vlastností. V těchto materiálech se může objevit mezikrystalová koroze (nožová koroze), která je způsobena zcitlivěním v TOZ sváru. Tento druh koroze může vzniknout v základním materiálu, který je v blízkosti sváru. Při vysokých teplotách (více než 1150 °C) se karbidy tvořené stabilizačními prvky rozpouštějí. Následkem snížení množství těchto karbidů, jejich stabilizační účinek mizí. Následné chlazení nebo opakované zahřívání (vícenásobné svařování nebo expozice při vysokých provozních teplotách) může vést k precipitaci karbidů chrómu na hranicích zrn a slitina se stává náchylnou k mezikrystalové korozi ve vysoce oxidujících kyselých médiích.

Nb, jakožto feritotvorný prvek, může při vyšších koncentracích tvořit nestabilní austenitickou fázi, a tím podporovat tvorbu nežádoucí intermetalické fáze σ , která má tendenci vznikat při vystavení vysoké teplotě během svařování nebo při dlouhodobém vystavení vysoké provozní teplotě. Na obrázcích 4, 5 a 6 lze vidět množství vyloučených precipitátů v závislosti na době expozice na zvýšené teplotě. Fáze σ vytvořená v austenitických korozivzdorných ocelích je tvrdá a křehká intermetalická fáze nominálního složení FeCr. Krystalová struktura σ fáze má BCT mřížku, obsahující 30 atomů na jednotku buňky s mřížkovými parametry $a = 8,8$ Å $a_c = 4,544$ Å.

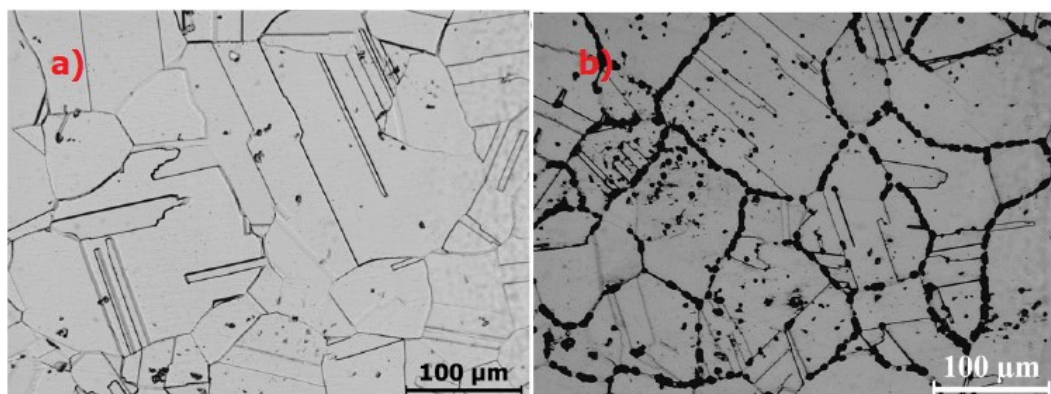
Dalšími nežádoucími strukturními složkami v materiálu mohou být Lavesovy fáze (Fe_2Ti a Fe_2Nb), které mohou vzniknout při dlouhodobém stárnutí za zvýšených teplot. Například ve studii [3], byl spatřen výskyt Lavesových fází v oceli 347 při obsahu 0,87 hm. % Nb a 0,05 hm. % C, po 1000 h expozice na teplotách mezi 650 a 800 °C. Přítomností těchto intermetalických fází se nejen snižuje odolnost materiálů proti korozi odstraněním Cr z austenitické matrice, ale také zhoršuje její mechanické vlastnosti (hlavně houževnatost a tažnost) [3].



Obrázek 4: a) Mikrostruktura oceli 347, dodaný stav, na hranicích zrn jsou vyloučené karbidy NbC, b) stárnutí 650 °C, 96 h, vyloučené karbidy Cr na hranicích zrn [3].



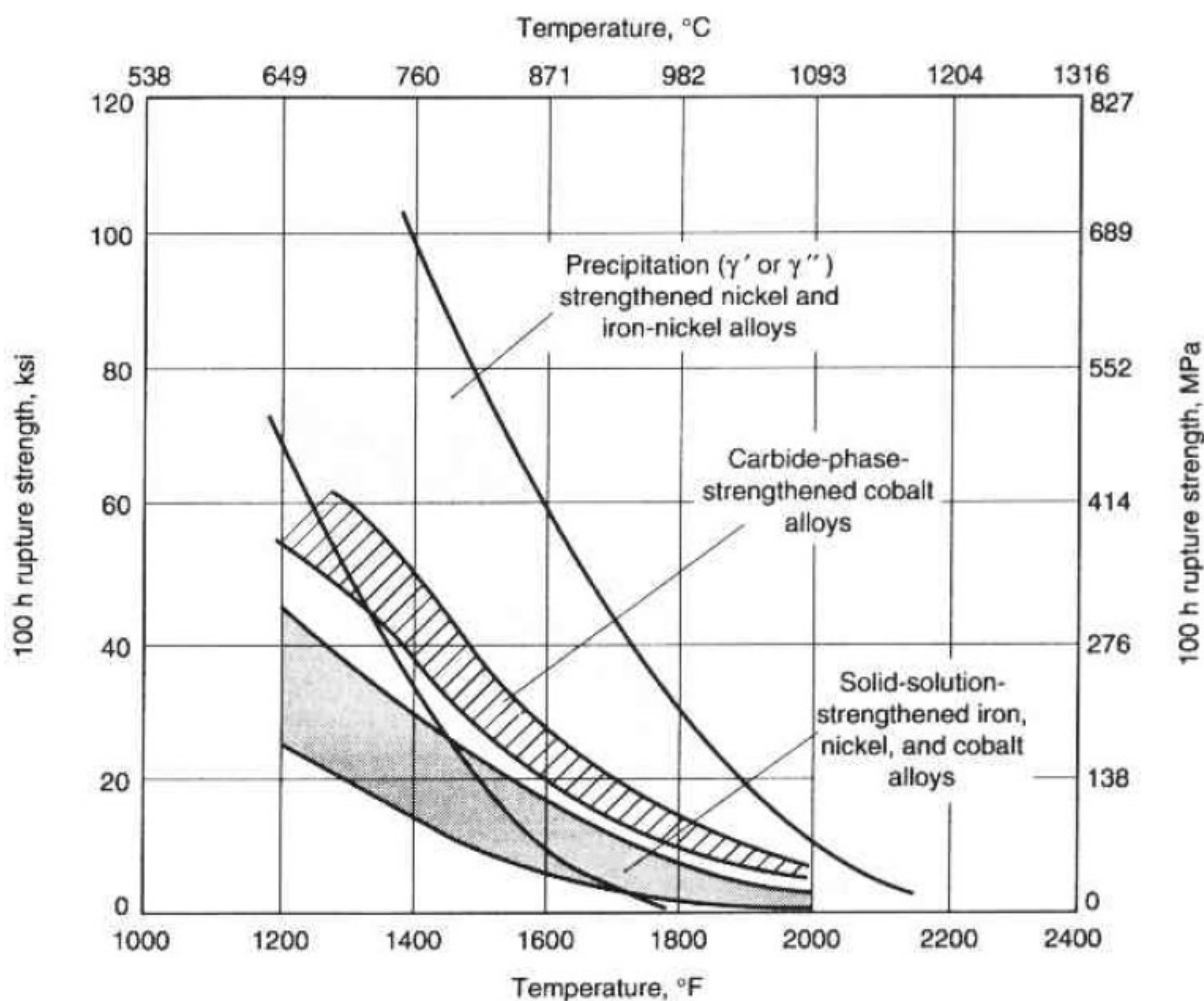
Obrázek 5: Mikrostruktura oceli 347 a) žiháno 1100 °C, 15 min, na hranicích zrn jsou vyloučené karbidy NbC., b) stárnutí 650 °C, 8 h, vyloučené karbidy Cr na hranicích zrn [3].



Obrázek 6: Mikrostruktura oceli 347, a) žiháno 1300 °C, 15 min, karbidy se na této teplotě rozpustily. B) stárnutí 750 °C, 240 h, vyloučeny precipitáty sigma na hranicích zrn [3].

4 Superslitiny pro vysokoteplotní aplikace na bázi Ni

Superslitiny na bázi Ni jsou materiály vhodné pro použití za vysokých teplot. Pozoruhodnou vlastností niklových superslitin je jejich stabilita při zvýšeném mechanickém zatížení až při 80 % jejich teploty tání. Tyto materiály velice dobře odolávají napětím při zvýšených teplotách, a to i v prostředích zahrnující nitridaci, nauhličení, oxidaci a sulfonaci. Další vlastností, ve kterých tyto slitiny vynikají, je odolnost proti creepu, vysokou houževnatostí, užitečnou teplotní roztažností a vynikající rezistencí proti korozi i při vyšších teplotách. Závislost pevnosti superslitin při zvýšené teplotě je znázorněna na obrázku 7 [1].



Obrázek 7: Napětí do lomu při zvýšené teplotě tvářených superslitin [1].

Niklové superslitiny byly původně vynalezeny pro pístové motory turbodmychadel v leteckém průmyslu, nicméně za posledních 60 let byly tyto materiály vyvinuty natolik, že jsou používány v širokém spektru aplikací. Největší podíl těchto materiálů se v dnešní době nachází v leteckém průmyslu, kosmickém průmyslu a v elektrárnách.

Niklové superslitiny jsou v leteckém průmyslu často používané pro lopatky v proudových motorech, turbínové disky a spalovací komory. Operační teplota těchto komponentů dosahuje od 150 °C až do 1500°C. Spolu s tímto velkým tepelným zatížením jsou některé komponenty vystaveny teplotnímu gradientu. Jako příklad lze uvést turbínové disky, které jsou uprostřed součásti zatíženy teplotou 150 °C, a na okraji, kde jsou lopatky upevněny, dosahuje teplota 550°C. Ve spalovací komoře jsou také lopatky vystaveny agresivním produktům spalování. Primární zatížení lopatek vzniká odstředivým zrychlením rotující součásti, současně se zvýšenou pracovní teplotou a únavovými cykly při spouštění a vypínání motorů. Tyto vlivy mohou vést ke vzniku únavových a creepových vad.

Podle výše popsaných požadavků na komponenty, je při výběru materiálu pro konkrétní aplikace nutné brát v úvahu řadu faktorů, u kterých se vždy musí najít určitý kompromis, jelikož vlastnosti, u kterých jsou požadovány vysoké parametry, mohou způsobit degradaci vlastností jiných. Tyto vlastnosti jsou často velice jemně upravovány pomocí chemického složení a tvářením s cílem najít co nejpřesnější kombinaci vlastností pro konkrétní aplikace. Jako příklad lze uvést jemnozrnnou strukturu, která je vhodnější pro aplikace, jež jsou vystavené napětí za nižších teplot. Tato struktura vyniká svojí únavovou pevností, struktura nicméně degraduje creepovou odolnost. Jiným příkladem jsou vysoko chromové niklové superslitiny, kde zvýšené množství chromu vylepšuje odolnost proti oxidaci i za zvýšených teplot, nicméně zhoršuje tahovou a creepovou pevnost, vlivem větší náchylnosti ke vzniku fáze σ . Zákonitostí zde tedy je, že čím větší je požadována teplotní odolnost, tím více je materiál náchylný k segregacím, je křehčí a méně formovatelný. Pro takové materiály často není možná cesta tváření, ale pouze odlévání nebo výroba pomocí práškové metalurgie.

Niklové superslitiny jsou nejčastěji používány pro vysokoteplotní aplikace. Letadlové motory často obsahují přes 50 hm. % těchto slitin. Mezi tyto materiály patří slitiny i Inconel 625 a Inconel 718, kterými se bude dále zabývat tato práce. Další slitiny z této kategorie jsou zaznamenány v tabulce 5 a 6 [1].

Jednou z hlavních charakteristik niklových superslitin je vysoká fázová stabilita FCC mřížky s možností zpevnění tuhým roztokem (Inconel 625), precipitáty (Inconel 718) nebo disperzními oxidy.

Tabulka 5: Superslitiny na bázi Ni - zpevněné tuhým roztokem [1].

Druh slitiny	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	další
Haynes 214	16,0	76,5	-	-	-	-	-	4,50	3,00	0,03	-
Haynes 230	22,0	55,0	5,0 max	2,0	14,0	-	-	0,35	3,0 max	0,10	0,015 max B, 0,02 La
Inconel 600	15,5	76,0	-	-	-	-	-	-	8,0	0,08	0,25 Cu
Inconel 601	23,0	60,5	-	-	-	-	-	1,35	14,1	0,05	0,5 Cu
Inconel 617	22,0	55,0	12,5	9,0	-	-	-	1,00	-	0,07	-
Inconel 625	21,5	61,0	-	9,00	-	3,6	0,2	0,20	2,5	0,05	-
RA 333	25,0	45,0	3,0	3,0	3,0	-	-	-	18,	0,05	-
Hastello y R	1,0 max	63,0	2,5 max	28,0	-	-	-	-	5,0	0,05 max	0,03 V

Tabulka 6: Superslitiny na bázi Ni - precipitačně vytvrditelné [1].

Druh slitiny	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	Fe	C	další
Astrolloy	15,0	56,5	15,0	5,25	-	-	3,5	4,4	<0,3	0,06	0,03 B, 0,06 Zr
Haynes 242	8,0	62,5	2,5 max	25,0	-	-	-	0,5 max	2,0 max	0,1 max	0,006 max B
Haynes 263	20,0	52,0	-	6,0	-	-	2,4	0,6	0,7	0,06	0,6 Mn, 0,4 Si, 0,2 Cu
Inconel 100	10,0	60,0	15,0	3,0	-	-	4,7	5,5	<0,6	0,15	1,0 V, 0,06 Zr, 0,015 B
Incoloy 901	12,5	42,5	-	6,0	-	-	2,7	-	36,2	0,1 max	-

Inconel 702	15,5	79,5	-	-	-	-	0,6	3,2	1,0	0,05	0,5 Mn, 0,2 Cu, 0,4 Si
Inconel 706	16,0	41,5	-	-	-	-	1,7 5	0,2	37,5	0,03	2,9 (Nb + Ta), 0,15 max Cu
Inconel 718	19,0	52,5	-	3,0	-	5,1	0,9	0,5	18,5	0,08 max	0,15 max Cu
Inconel 721	16,0	71,0	-	-	-	-	3,0	-	6,5	0,04	2,2 Mn, 0,1 Cu
Inconel 722	15,5	75,0	-	-	-	-	2,4	0,7	7,0	0,04	0,5 Mn, 0,2 Cu, 0,4 Si
René 100	9,5	61,0	15,0	3,0	-	-	4,2	5,5	1,0 max	0,16	0,015 B, 0,06 Zr, 1,0 V
Udimet 500	19,0	48,0	19,0	4,0	-	-	3,0	3,0	4,0 max	0,08	0,005 B
Waspalloy	19,5	57,0	13,5	4,3	-	-	3,0	1,4	2,0 max	0,07	0,006 B, 0,09 Zr

Chemické složení těchto slitin je často velice rozdílné. Různé druhy materiálů s jejich chemickým složením lze vidět v tabulkách 5 a 6. Obsah základních prvků se pohybuje v rozmezí 10-20 % Cr, do 8 % Al + Ti, 5–15 % Co. Matrice s těmito prvky může být dále legována Mo, Nb, Te, Re, W, B, Zr, Hf, C. V tabulce 7 je sepsán vliv prvků na tvorbu struktury a jejich vliv na vlastnosti [1].

V niklové matici γ (FCC), která tvoří tuhý roztok s velkým procentem rozpuštěných prvků, jako je třeba Co, Fe, Cr a W, mohou koexistovat fáze, které strukturu buď zpevňují nebo naopak degradují. Hlavními zpevňujícími precipitáty jsou γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, FCC). Nejčastěji mají kulovitý nebo kubický tvar a jsou koherentní s maticí. S množstvím této fáze, které závisí primárně na obsahu Ti a Al v materiálu, se razantně navyšují vysokoteplotní charakteristiky, a to jak pevnostní, tak i creepové [1].

Další důležitou fází, která také pozitivně přispívá k vysokoteplotním pevnostním charakteristikám, je γ'' (Ni_3Nb). Tyto precipitáty s mřížkou BCT (body centered tetragonal)

mají tvar disku a vyskytují se ve slitinách obsahujících Nb v kombinaci s Fe. I přes to, že se jedná o tetragonální precipitát koherentní s matricí, nesoulad jejich mřížek vytváří deformaci o velikosti 2,9 %. Vlivem této skutečnosti, vzniká veliké zpevnění materiálu za nízkých a středních teplot okolo 650 °C [1].

Mezi nežádoucí fáze, které se vyznačují nevhodnou morfologií s negativními účinky na vlastnosti superslitin, se řadí například fáze π ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta})$) a η (Ni_3Ti) a mnohé další.

Ve slitinách, které nemají správně nastavený proces tepelného zpracování, se mohou vyloučit fáze σ a μ . Tyto precipitáty, známé jako TCP (topologické uzavřené pakety) fáze, jsou složené z uzavřených paketových vrstev atomů paralelních na $\{111\}$ plochy γ matrice. TCP fáze nejsou vhodné kvůli své morfologii. Vytváří dlouhé destičky a jehlice, často se formují na zrnech karbidů. Slitiny, které obsahují vysoké množství prvků, jako Ta, Nb, Cr, a Mo, jsou velice náchylné na vznik TCP fází [4].

Tabulka 7: Vliv legur na tvorbu strukturních částí a vlastnosti niklových superslitin [1].

		Báze Ni	Báze Fe-Ni
Tvorba strukturních součástí		Prvky	
Substituční zpevnění matrice		Co, Cr, Mo, Fe, W, Ta, Re	Cr, Mo
stabilizace FCC struktury		-	C, W, Ni
Tvorba karbidů	MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf	Ti
	M_7C_3	Cr	-
	M_{23}C_6	Cr, Mo, W	Cr
	M_6C	Mo, W, Nb	Mo
Tvorba koherentních FCC precipitátů γ' $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$		Al, Ti	Al, Ti, Ni
Zvýšení teploty solidu γ'		Co	-
Tvorba hexagonálních precipitátů η (Ni_3Ti)		-	Al, Zr
Vytvrzující precipitáty nebo intermetalika		Al, Ti, Nb	Al, Ti, Nb
Tvorba karbonitridů $\text{M}(\text{CN})$		C, N	C, N
Tvorba nežádoucích fází (TPC)		Cr, Mo, W, Fe, Nb, Ni, Co	Cr, Mo, W, Fe, Nb, Ni, Co
Vlastnosti		Prvky	
Oxidační odolnost		Al, Cr, Y, Ce, La	Cr
Zlepšení Vysokoteplotní korozní odolnosti		La, Th	La, Y

Sulfonační odolnost	Cr, Co, Si	Cr
Zlepšení odolnosti proti creepu	B, Ta	B
Zlepšení odolnosti proti únavovým lomům	B	B
Zpevnění hranic zrn	B, Zr, Hf, C	-

Nedílnou součástí superslitin jsou také karbidy, které se v těchto slitinách vyskytují tam, kde je předepsáno legování uhlíku na hodnoty 0,02 – 0,2 %, který reaguje s prvky Ti, W, Cr, Ta, Hf, Nb. Druhy karbidů spolu s prvky, které je mohou tvořit, jsou uvedeny v tabulce 7. Primární MC karbidy se vyznačují FCC mřížkou a větší velikostí. Zpravidla se vyskytují v mezi osové oblasti dendritů. Vznik velkých karbidů je podporován dlouhou výdrží na vyšších teplotách nebo při mírném gradientu ochlazování a dlouhé době tuhnutí. Primární karbidy jsou z výše uvedené skupiny nejstabilnější. Tyto karbidy se rozpouští až nad teplotou 1200 °C. Legováním Nb lze posunout hranici až na 1260°C. Při dalších fázových reakcích může sloužit jako zdroj uhlíku.

Sekundární karbidy M_6C (s ortorombickou mřížkou), se mohou tvořit v přítomnosti vysokotavitelných prvků Mo, W při teplotě 815–900 °C. Ve slitinách s vysokým obsahem chromu mohou vzniknout karbidy $M_{23}C_6$ (s FCC mřížkou) během precipitačního vytvrzování při teplotě 700–980 °C. Jestliže jsou karbidy $M_{23}C_6$ vyloučeny jako jemné řetízkovité částice rovnoměrně rozmístěné na hranicích zrn matrice γ , může být docíleno výrazného zdokonalení creepové odolnosti. Pokud však jsou tyto karbidy vyloučeny nepravidelně a nerovnoměrně (případně tvoří až souvislé síťoví), mohou poté pevnostní vlastnosti při zvýšených teplotách výrazně snížit [5].

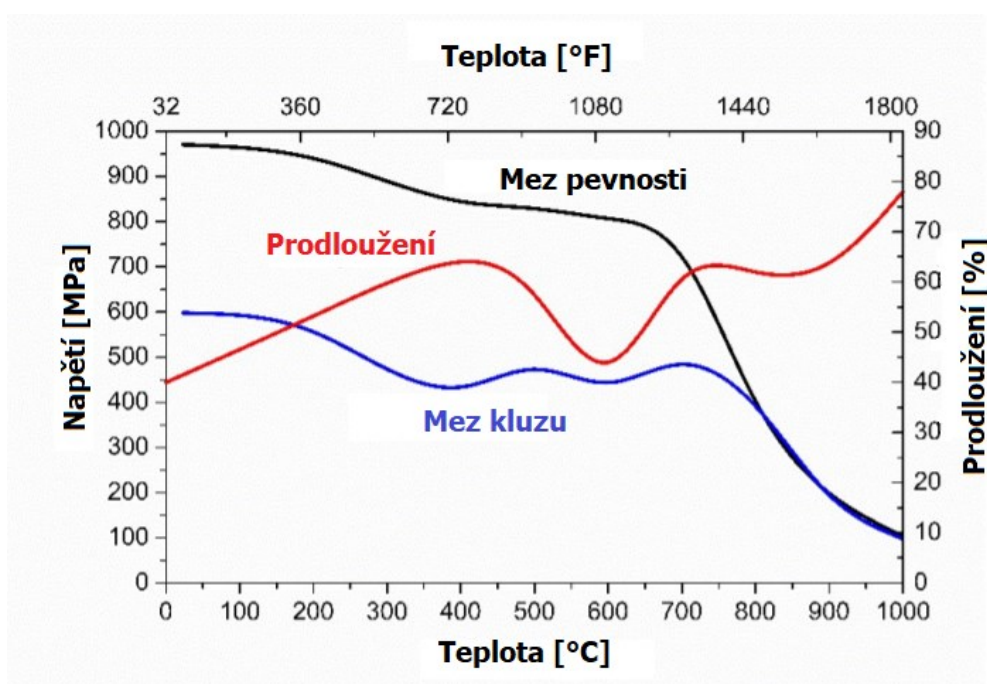
4.1 Inconel 625

Inconel 625 je tvářená super slitina na bázi niklu s 21,5 % Cr, 9 % Mo, 3,6 % Nb, 0,2 % Ti, 0,2 % Al, 0,05 % C a 2,5 % Fe. Porovnání s dalšími druhy v této kategorii materiálů je uvedeno v tabulce 5.

Jedná se o slitinu zpevněnou tuhým roztokem s velice dobrou korozní odolností a dobrými mechanickými vlastnostmi za zvýšených teplot. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce 8 a na obrázku 8. Inconel 625 nabízí užití v širokém rozpětí aplikací v leteckém, kosmickém, lodním, chemickém a ropném průmyslu [1].

Tabulka 8: Mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách pro Inconel 625 [6].

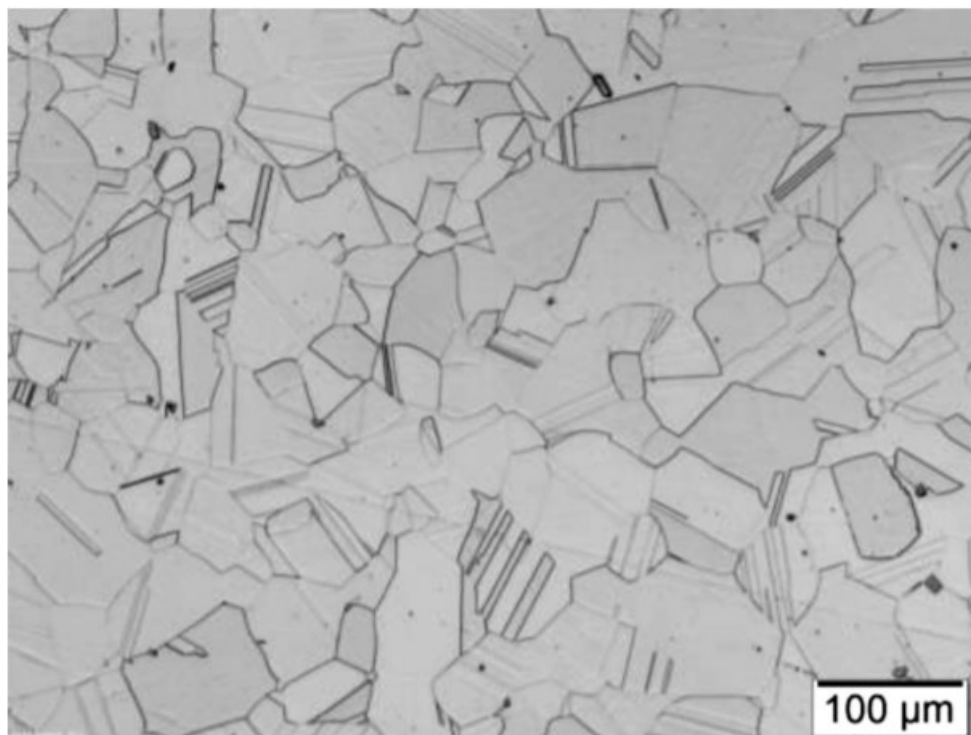
Teplota (°C)	Mez kluzu (MPa)	Pevnost v tahu (MPa)	Tažnost (%)
23	598	971	40
200	556	940	53
400	434	845	67
500	473	829	61
600	444	807	34
700	484	722	67
800	392	403	61
900	195	199	61
1000	98	104	78



Obrázek 8: Mechanické vlastnosti v závislosti na teplotě pro Inconel 625 [6].

Tato slitina, která je navržena pro aplikace do pracovních teplot 700 °C, se skládá z matrice γ , která je zpevněna prvky C, Co, Mo a Nb. Ve struktuře se mohou vyskytnout žíhací dvojčata, jak lze vidět na obrázku 9. Ačkoli je Inconel 625 navržen jako slitina se zpevněním v tuhém roztoku, bylo zjištěno, že během stárnutí na teplotách 550–750 °C vznikají jemné precipitáty typu Ni_3Nb , Ni_3Ti , Ni_3Al . Tyto intermetalické sloučeniny jsou uspořádány na velkou vzdálenost a zpevňují materiál při vysoké teplotě.

Precipitační zpevnění, lze provést při stárnutí na teplotě 550–650 °C a jeho výsledkem je vznik BCT DO_{22} fází γ'' ($\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Al}, \text{Ti})$), která při dlouhé expozici při teplotách stárnutí vede k transformaci na orthorombickou fázi δ ($\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$). Precipitace fáze δ byla také zaznamenána přímo z tuhého roztoku při stárnutí na teplotě 750°C. Precipitace M_{23}C_6 , M_6C , MC karbidů probíhá v teplotách 760–980 °C. Primární karbidy MC se během dlouhé výdrže na vysokých teplotách rozpadnou na sekundární karbidy M_{23}C_6 , M_6C [7].



Obrázek 9: Mikrostruktura slitiny Inconel 625 [8].

4.2 Inconel 718

Slitina 718 je precipitačně vytvrditelná slitina na bázi niklu s 19 % Cr, 3 % Mo, 5,1 % Nb, 0,9 % Ti, 0,5 % Al, 18,5 % Fe, max. 0,08 % C a max. 0,15 % Cu. Byla navržena tak, aby vykazovala výjimečně vysokou mez kluzu, pevnost v tahu a odolnost proti tečení při teplotách až do 700 °C. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce 9 a 10. Pomalá odezva na vytvrzení slitiny 718 umožňuje žíhání a svařování bez spontánního vytvrzení během ohřevu a chlazení. Tato slitina má ve srovnání se slitinami na bázi niklu zpevněných hliníkem a titanem vynikající svařitelnost. Mezi aplikace, kde se používá tento materiál, patří např. proudové motory a vysokorychlostní části turbín, jako jsou kola, lopaty, rozpěrky a vysokoteplotní šrouby a spojovací prvky [9].

Tabulka 9: Mez kluzu, pevnost v tahu a tažnost v závislosti na teplotě pro Inconel 718 [9].

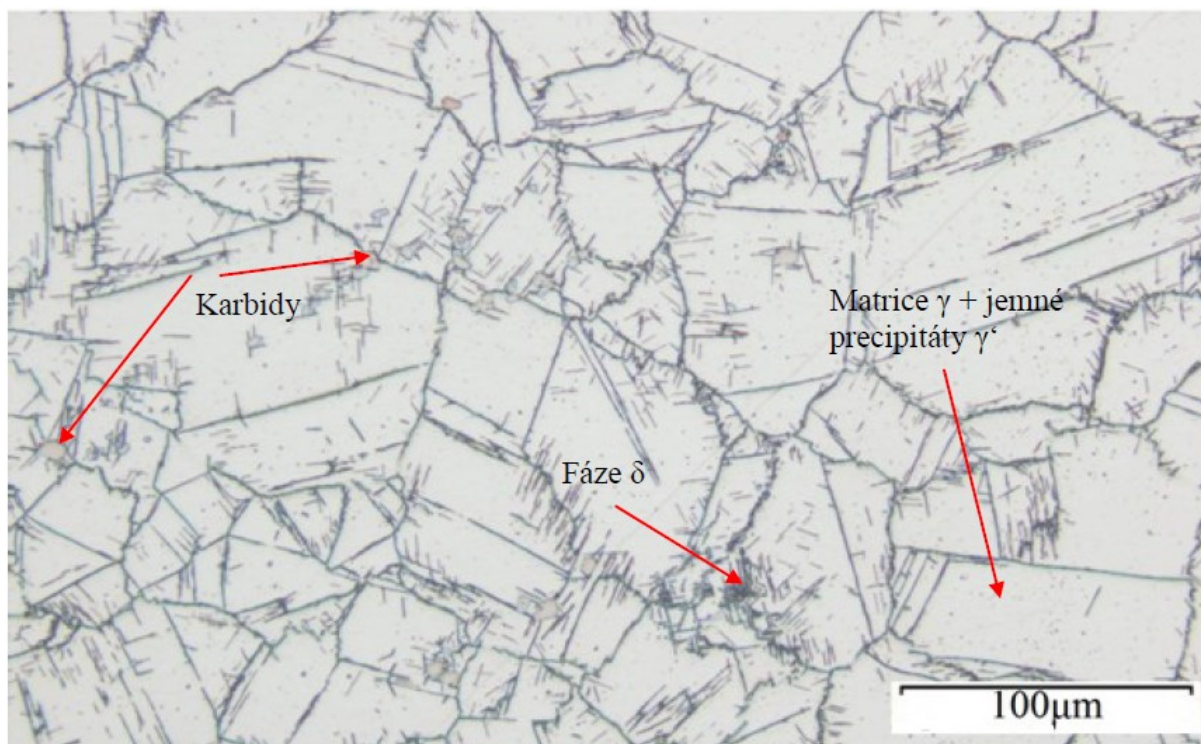
Teplota (°C)	Mez kluzu (Mpa)	Pevnost v tahu (Mpa)	Tažnost (%)
93	1172	1407	21.0
204	1124	1365	20.0
316	1096	1344	20.0
427	1076	1317	19.0
538	1069	1276	18.0
649	1027	1158	19.0
760	758	758	27.0

Tabulka 10: Napětí do lomu při zvýšené teplotě pro Inconel 718. [9]

Teplota °C	Napětí do lomu			
	100 h		1000 h	
	bez vrubu	s vrubem	bez vrubu	s vrubem
	MPa	MPa	MPa	MPa
593	1172	1517	896	1416
649	758	1344	586	1172
704	517	896	379	552
760	303	434	172	241

Mikrostruktura materiálu Inconel 718, která je znázorněna na obrázku 10, představuje pevnou přesycenou γ matici roztoku bohatou na Ni, Cr a Fe s precipitáty koherentní fáze γ'' (Ni_3Nb) a γ' (Ni_3Al , Ni_3Ti). Primární zpevnění matrice, tvořeno těmito precipitáty, lze provést tepelným zpracováním, které zahrnuje žhánění po dobu 1 hodiny při teplotě mezi 980-1200 °C s účelem eliminace nežádoucích fází, jež mohly vzniknout při výrobě polotovaru. Následně se provádí stárnutí při relativně nižší teplotě (mezi 650 až 900 °C), při kterém se vytvoří precipitáty γ' i γ'' . Vhodného množství těchto fází obvykle vznikne po provedení dvou po sobě následujících kroků stárnutí při 750 °C a 650 °C.

Koherentní fáze γ' a γ'' tvoří morfologii, která stabilizuje mikrostrukturu. Nb je jedním z hlavních prvků pro zpevnění Inconel 718, může však tvořit některé nežádoucí fáze, včetně NbC, δ (Ni_3Nb) a Lavesovy fáze, známé pro degradaci plastických, únavových a creepových vlastností. Lavesovy fáze jsou křehké intermetalické sloučeniny typu $(\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}) (\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ti})$, kde obsah Nb, Mo a Ti je vyšší než v γ matici [10].



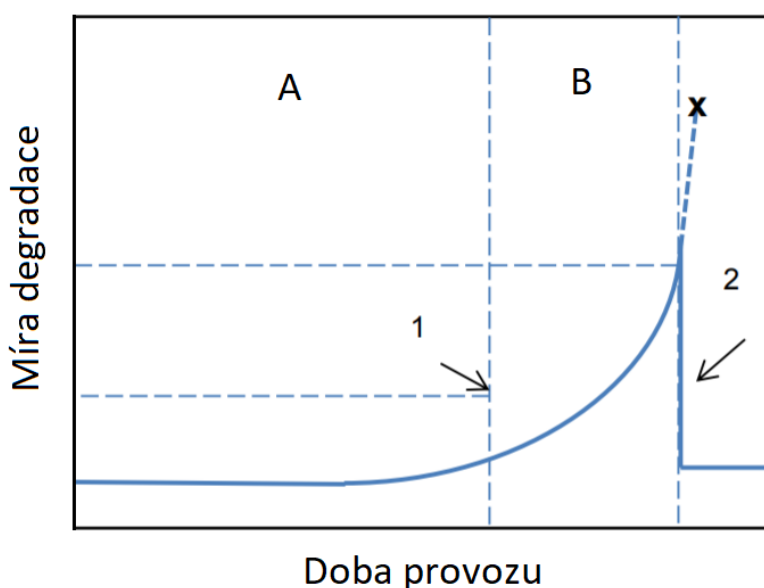
Obrázek 10: Struktura materiálu Inconel 718 [11].

5 Provozní degradace materiálů

Ve strojírenství je degradace definována jako ztráta příslušných vlastností materiálů, která zahrnuje procesy postupného, trvalého a nevratného znehodnocení vlastností, v důsledku vystavení provozním podmínkám. Procesy degradace mohou způsobit snížení spolehlivosti, životnosti a v mezním případě i úplné selhání součásti nebo celého zařízení. Mezi faktory způsobující degradaci technických materiálů lze zahrnout: zvýšenou provozní teplotu, ozáření, mechanické zatížení a agresivní prostředí. Některé z těchto faktorů, např. teplota, může působit na celý objem komponent a vyvolat objemové změny v mikrostruktuře. Degradace způsobená okolní atmosférou, je obvykle omezena na oblast blízkého povrchu materiálu a zahrnuje procesy jako koroze, oxidace, absorpce a difúze atomů. Degradaci mechanickým zatížením, způsobená kontaktem s jinou součástí, nebo částicemi, lze hodnotit jako deformace, lom, únava a opotřebení [12].

Degradace materiálu při provozu často způsobuje více degradačních procesů zároveň. Tyto spolupůsobení jsou častým důvodem únavového poškození, zkřehnutí, tečení, nadměrného opotřebení nebo korozního napadení [12].

Míra degradace v čase je znázorněna na obecném diagramu na obrázku 11, kde oblast A znázorňuje oblast normální činnosti součásti s mírným nárůstem na hranici 1, která definuje první záznam o poškození. V oblasti B lze vidět nárůst míry degradace neboli vývoj poškození, který by v bodě X způsobil selhání součásti. Hranice 2 značí demontování zařízení a opravu či výměnu součásti [12].



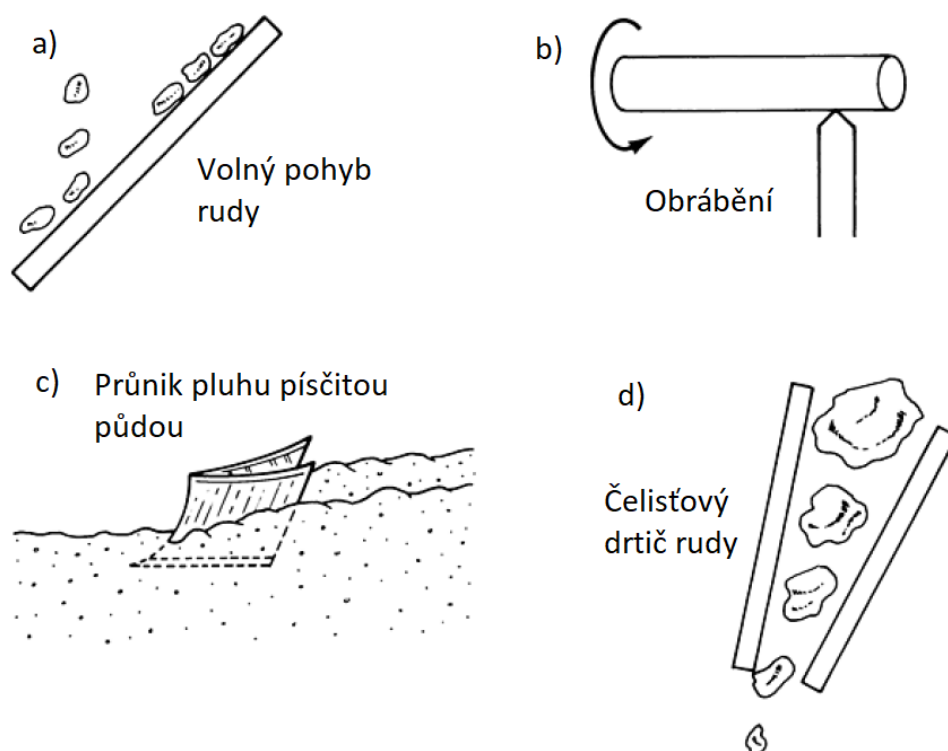
Obrázek 11: Míra degradace součásti v provozu [12].

5.1 Abrazivní opotřebení

Opotřebení je definováno jako poškození pevného povrchu, které obvykle zahrnuje progresivní ztrátu materiálu, která způsobena relativním pohybem mezi tímto povrchem a kontaktní látkou. Abrazivní opotřebení, jak je definováno v [13], je způsobeno tvrdými částicemi nebo tvrdými výčnělky materiálu, které jsou usměrněny a pohybují se po pevném povrchu [14].

Rychlost, s jakou se povrchy obrušují, závisí na vlastnostech každého povrchu, přítomném druhu abraziva, rychlosti kontaktu a podmínkách prostředí.

Abraze je obvykle rozdělena do kategorií podle typů kontaktů a kontaktního prostředí. Typy kontaktů zahrnují opotřebení dvou nebo tří dílů. První nastane, když brusivo klouže po povrchu, a druhé, když je abrazivum zachyceno mezi dvěma povrchy. V systému se dvěma těly obvykle vznikají 10 až 1000krát větší ztráty než v systému se třemi díly pro dané zatížení a délku opotřebení. Kontaktní prostředí (obr. 12) jsou klasifikovány jako otevřené (volné), nebo uzavřené (omezené) [14].



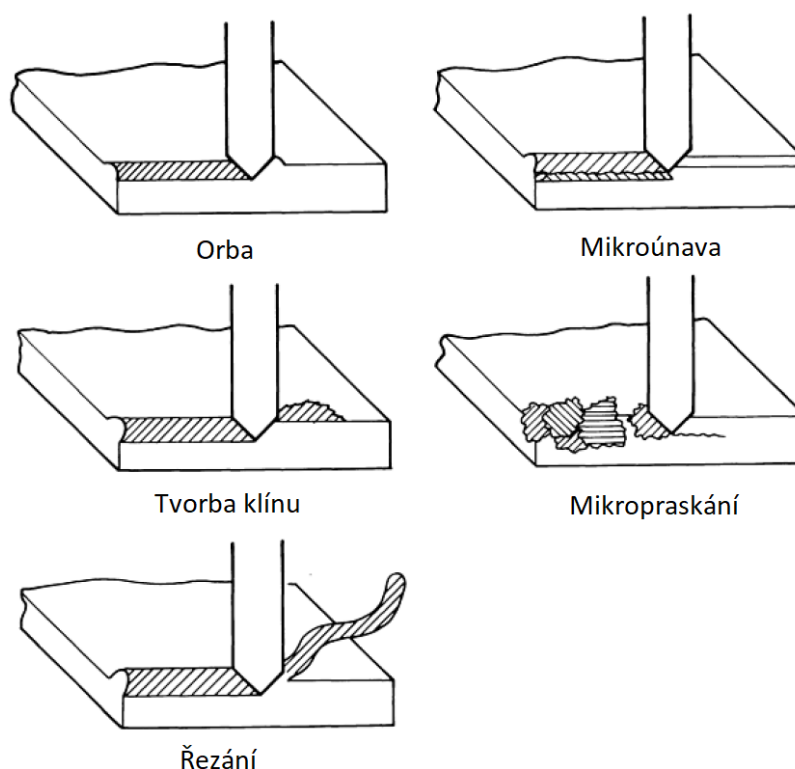
Obrázek 12: Typy kontaktu během abrazivního opotřebení. a) otevřené 2 díly, b) uzavřené 2 díly, c) otevřené 3 díly, d) uzavřené 3 díly [14].

V několika různých testech Blickensderfer et al. [15] ukázal, že pro dané zatížení a délku opotřebení je míra opotřebení přibližně stejná pro otevřené i uzavřené systémy. Měřené ztráty v uzavřených systémech jsou však často vyšší než ztráty v otevřených systémech. K tomu pravděpodobně dochází z důvodu, že většina uzavřených systémů pracuje při vyšších zatíženích.

Abraze je často dále kategorizována do systémů s nízkým napětím, vysokým napětím nebo drážkováním.

K nízkonapětovému namáhání dochází, když brusivo zůstává relativně neporušené, například při broušení dřeva brusným papírem. Vysoce napětová abraze existuje, když se abrazivní částice drtí, například v kulovém mlýnu, kde jsou přítomny mlecí koule a ruda. Při drážkovací abrazi, relativně velké brusivo rozřízne materiál, který není plně zpevněn procesem tváření, například když se drtí kameny v čelistovém drtiči.

Bylo popsáno několik mechanismů, které vysvětlují, jak je materiál odstraněn z povrchu během oděru. Tyto mechanismy zahrnují lom, únavu a tání materiálu. Abraze je velice komplexní a za ztrátu materiálu nikdy neodpovídá pouze jeden faktor. Obrázek 13 zobrazuje procesy, které jsou možné, když jeden brusný hrot částice prochází povrchem. Patří mezi ně orba, tvorba klínů, řezání, mikroúnavu a mikropraskání [14].

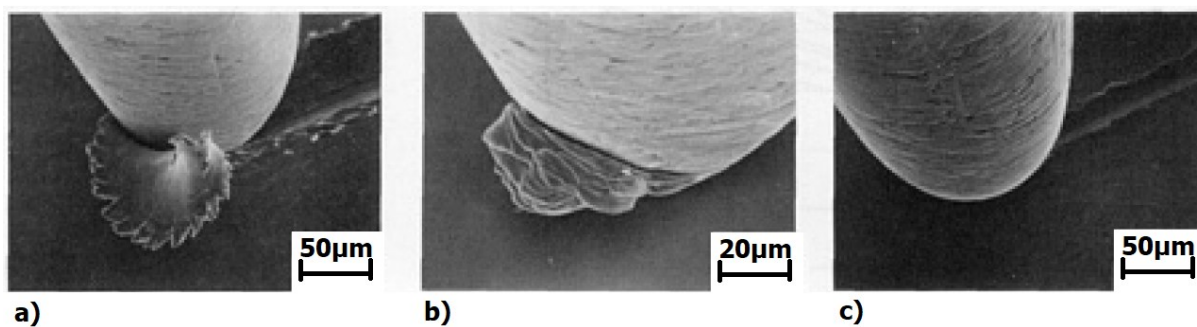


Obrázek 13: Procesy abrazivního opotřebení [14].

Orba je proces přemísťování materiálu z drážky do stran. K tomu dochází při malém zatížení a nedochází při tom k jakékoli skutečné ztrátě materiálu. K poškození blízkého povrchu materiálu dochází ve formě nahromadění dislokací do stran drážky. Pokud se později na tomto za studena „opotřebovaném“ povrchu vyskytnou rýhy, následné zatížení může vést k vytvoření mikro trhlin únavovým mechanismem. Když poměr smykové pevnosti kontaktního rozhraní ve vztahu k smykové pevnosti objemu materiálu stoupne na dostatečně vysokou úroveň (od 0,5 do 1,0), bylo zjištěno, že na přední straně brusného hrotu může vzniknout klín. V tom případě celkové množství materiálu vytlačeného z drážky je větší než materiál vytlačený do stran. Tato klínová formace je stále docela mírná forma abrazivního opotřebení.

Nejtěžší formou opotřebení tvárného materiálu je řezání. Během procesu řezání hrot brusné částice odstraní třísku, podobně jako obráběcí nástroj. To má za následek odstraněný, ale velmi málo přemístěný materiál vzhledem k velikosti drážky. Pro ostré abrazivní částice existuje kritický úhel, u kterého dochází k přechodu z orby k řezání. Tento úhel závisí na brusném materiálu. Příklady kritických úhlů se pohybují od 45 ° pro měď do 85 ° pro měď hliník.

U tvárných materiálů byly pozorovány mechanismy orby, tvorby klínů a řezání (obr. 14). Bylo zjištěno, že stupeň penetrace byl rozhodující pro přechod z orby a tvorby klínu k řezání. Když stupeň penetrace, definován jako hloubka penetrace dělená kontaktní plochou, přesáhl hodnotu 0,2, řezání bylo převládajícím způsobem opotřebení [14].



Obrázek 14: Příklady tří procesů abrazivního opotřebení. a) Řezání, b) Formace klínu, c) Orba [14].

Při obrušování povrchu procesem řezání, je maximální stupeň opotřebení popsán rovnicí:

$$W=Ad \quad (1)$$

kde W je objem odstraněného materiálu, A je plocha průřezu drážky a d je posunutá vzdálenost. Plocha průřezu drážky A závisí na tvaru brusného zrna a hloubce průniku, p:

$$A = k_1 p \quad (2)$$

kde k_1 je konstanta závislá na tvaru. Hloubka průniku p , je závislá na tvaru zrna; zatížení, L ; a tvrdost materiálu H :

$$p = k_2 \frac{L}{H} \quad (3)$$

Mnoho faktorů ovlivňuje k_1 : proces orby spíše než řezání; brusné zrno se může odvalit a zabránit opotřebení; abrazivní zrno se může rozpadnout a nemusí být účinné během druhé části jeho kontaktní dráhy; a další. Z kombinace rovnic 1, 2, a 3 vznikne:

$$W = k_3 \frac{Ld}{H} \quad (4)$$

Toto je běžně známé jako Archardova rovnice [16], která byla odvozena pro adhezní opotřebení, ale ukázala se jako velmi užitečná i při abrazivním opotřebení. Faktory ovlivňující k_3 jsou uvedeny níže.

Běžně jsou materiály popsány jako dobře odolné nebo špatně odolné proti opotřebení, tuto odolnost lze hodnotit parametrem R , který je jednoduše definován jako převrácená hodnota objemu odstraněného materiálu:

$$R = \frac{1}{W} \quad (5)$$

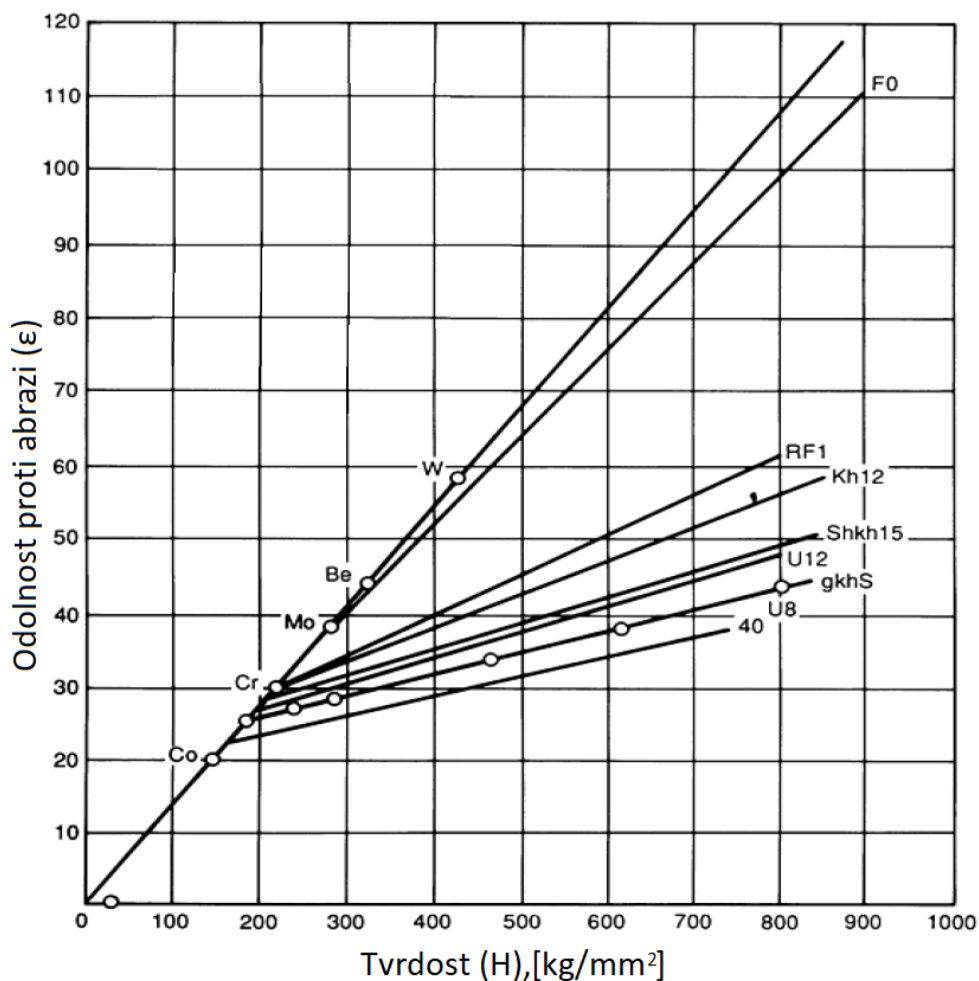
Křehké materiály mají další způsob abrazivního opotřebení, konkrétně mikrolom. K tomu dochází, když síly působícího abrazivního zrna překračují lomovou houževnatost materiálu. Toto je často převládající způsob silného opotřebení keramických materiálů a je aktivní v materiálech, jako jsou bílé litiny.

Dalším mechanismem úběru materiálu je tavení nebo jiné tepelně související mechanismy ztráty materiálu. Teorie tání závisí na malé lokalizované oblasti adiabatického ohřevu vyvolaného deformací [14].

5.2 Vliv materiálových vlastností na odolnost proti abrazi

Různé materiálové charakteristiky tvoří korelaci s abrazivním opotřebením. Mezi tyto vlastnosti patří tvrdost, modul pružnosti, mez kluzu, teplota tání, krystalická struktura, mikrostruktura, a složení. Experimentálně a teoreticky bylo prokázáno, že tvrdost materiálu koreluje s rychlostí jeho oděru [14]. Khrushchov [17] provedl velké množství testování a zjistil inverzní vztah mezi rychlostí oděru a tvrdostí pro čisté materiály (obrázek 15). V této studii

byla také hodnocena závislost různých ocelí. Tvrdosti byly lineárně inverzní v souvislosti s abrazivním opotřebením, kromě toho, že měly jiný sklon než u čistých materiálů.



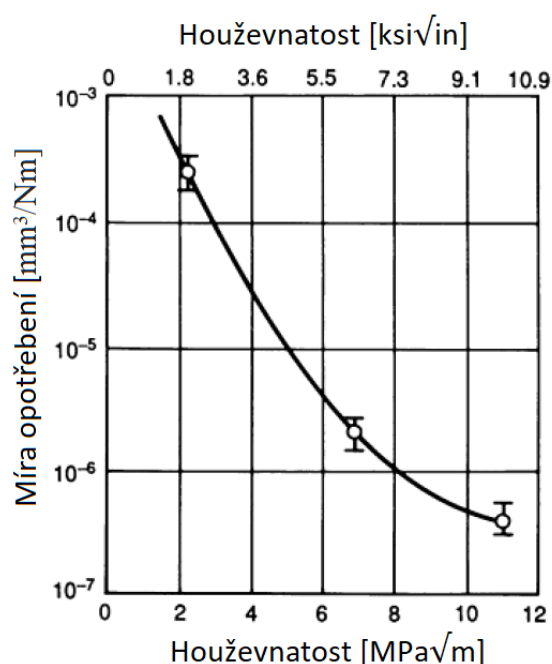
Obrázek 15: Závislost abrazivního opotřebení a tvrdosti čistých kovů a slitin [14].

Obecně se má za to, že povrch materiálu je v průběhu procesu abraze tvrzen, až na velmi vysokou úroveň. Richardson [18] zkoumal vytvrzení povrchu orbou během opotřebování skupiny čistých kovů a ocelí. Porovnal tvrdost povrchu s povrchy vytvrzenými tryskáním a zjistil, že otěr způsobil o mnoho tvrdší povrchovou vrstvu. Kromě toho odolnost kovu proti opotřebení byla úměrná tvrdosti opotřebovaného/vytvrzeného povrchu.

Bylo také zjištěno, že abrazivní opotřebení závisí na krystalové struktuře a orientaci. Kovy s kubickou krystalovou mřížkou se opotřebovávají přibližně dvakrát rychleji než kovy s hexagonální mřížkou, což se připisuje nižší míře vytvrzování kovů s hexagonálním uspořádáním mřížky. Ze studie opotřebení monokrystalů, kde byly vytvořeny rýhy na kovech se strukturou bcc a fcc na rovině (001), vyplývá, že větší šířka rýhy, neboli vyšší míra opotřebení, vzniká ve směru $\langle 100 \rangle$ než ve směru $\langle 110 \rangle$.

Důležitá je také mikrostruktura. Austenit a bainit se stejnou tvrdostí jsou odolnější proti oděru než ferit, perlit, nebo martenzit. Důvodem je vyšší schopnost deformačního zpevnění a tažnost austenitu.

Dále bylo zjištěno, že lomová houževnatost materiálu K_{Ic} je důležitá pro stanovení abrazivního opotřebení keramiky a v menší míře i bílé litiny. U křehkých materiálů se snižuje stupeň opotřebení se zvyšující se houževnatostí. Na obrázku 16 je znázorněna tato závislost pro oxidy zirkonia [14].



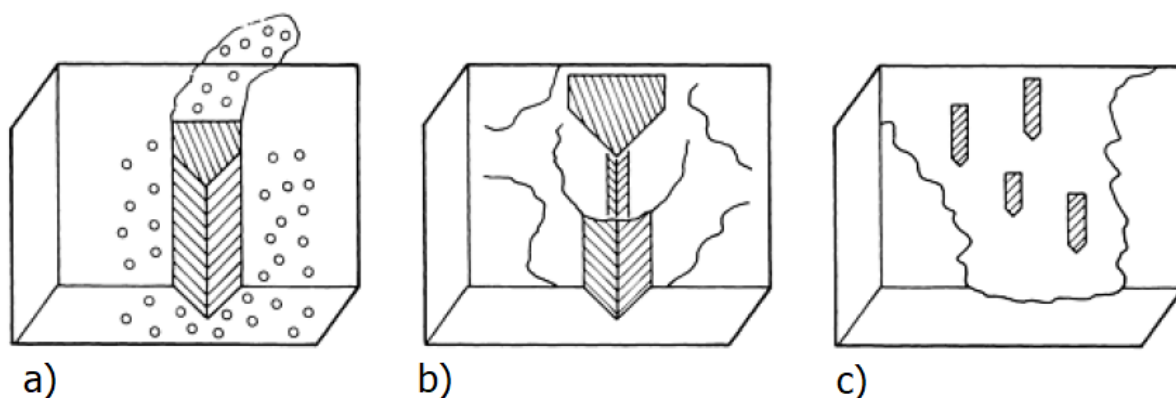
Obrázek 16: Stupeň opotřebení oxidu zirkonia jako funkce lomové houževnatosti [14].

Legury se často používají ke zlepšení vlastností materiálu. Mohou být buď intersticiální, nebo substituční. Obsah malého množství intersticiálních prvků jako je uhlík v oceli, nebo N a O ve slitinách Zr a Ti, je dobrým příkladem legování používaného ke zlepšení oteruvzdornosti. Pro substituční systémy se pozitivum projevilo u slitin s úplnou rozpustností v tuhém roztoku, jako jsou Hf-Zr, Cu-Ni a Cr-V, kde je oděr úměrný množství každého prvku. Bylo také zjištěno, že oděr je poněkud ovlivněn teplotou solidu. U tuhých roztoků závisí na promíchanosti prvků, které mohou indikovat odchylky. Na těchto odchylkách závisí síly vazeb a narušení krystalových mřížek.

Běžným způsobem, jak upravit vlastnosti materiálu, je výroba sekundárních fází. Zpracování, která způsobují tvorbu precipitátů, mohou vést k většímu zvýšení tvrdosti a meze kluzu. Na základě výše popsaného procesu opotřebení, by se dalo očekávat, že to povede k

velkému snížení abrazivního opotřebení. Bohužel malé koherentní částice během plastické deformace často podlehnou stříhu a nekoherentní částice nedokážou blokovat vznikající dislokace. Výsledkem je, že precipitace není obecně užitečným způsobem, jak snížit abrazivní opotřebení.

Větší, tvrdé nekoherentní precipitáty nebo částice, jako jsou karbidy, mohou být užitečné při snižování abrazivního opotřebení. Obrázek 17 ukazuje, co se stane, když se změní poměr velikosti brusných zrn k tvrdým částicím v matrici. Když jsou nekoherentní částice o něco větší než brusná zrna obrušující povrch, jsou obecně účinné pro snížení celkového opotřebení materiálu. Vyhodnocení opotřebovaných povrchů odhalilo, že se brusná zrna zvedají o tyto karbidy. Když je měkká matice odříznuta a odstraněna, zatížení se významně přenáší na tvrdé částice. K opotřebení nekoherentních částic dochází dvěma pomalejšími procesy, a to oděrem tvrdých částic a ztrátou tvrdých částic oddělením od matrice, kvůli únavě. U legovaných bílých litin přibližně 30 % obj. karbidů poskytuje nejlepší odolnost proti oděru [14].



Obrázek 17: Vliv velikosti precipitátů na odolnost proti abrazi. a) malé částice, snadno odstranitelné, b) velké částice, ochrana matrice, c) velmi velké částice, malé abrazivní kanály v matrici [14].

Vztah mezi velikostí částic a velikostí brusného zrna je důležitý. Větší brusná zrna mají tendenci vytvářet větší třísku. Pokud jsou nekoherentní precipitáty malé, vzhledem k brusným zrnům, mohou vyříznout část materiálu. V tomto případě je tedy navýšení odolnosti proti opotřebení téměř zanedbatelné. Pokud jsou brusná zrna velmi malá, v porovnání s precipitáty, a mezery mezi částicemi jsou velké, pak jsou zrna schopna „podkopat“ tvrdé částice, což jim umožňuje vypadnout nebo být uvolněny.

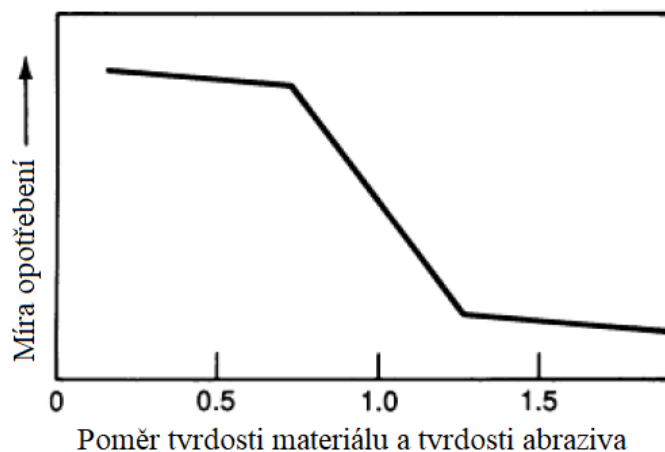
Nedílnou součástí odolnosti proti šíření trhlin a poškození při abrazivním opotřebení je tvrdost, houževnatost a tvar precipitátů. Nejlepší odolnost vykazují tvrdé, houževnaté částice, které mají hranatý tvar a jsou zarovnány do bloků [14].

5.3 Vliv prostředí na abrazivní opotřebení

Kromě vlastností materiálu ovlivňuje opotřebení i prostředí, ve kterém je materiál opotřebován. Jak již bylo uvedeno výše, míra ztráty obrusem není vlastností materiálu.

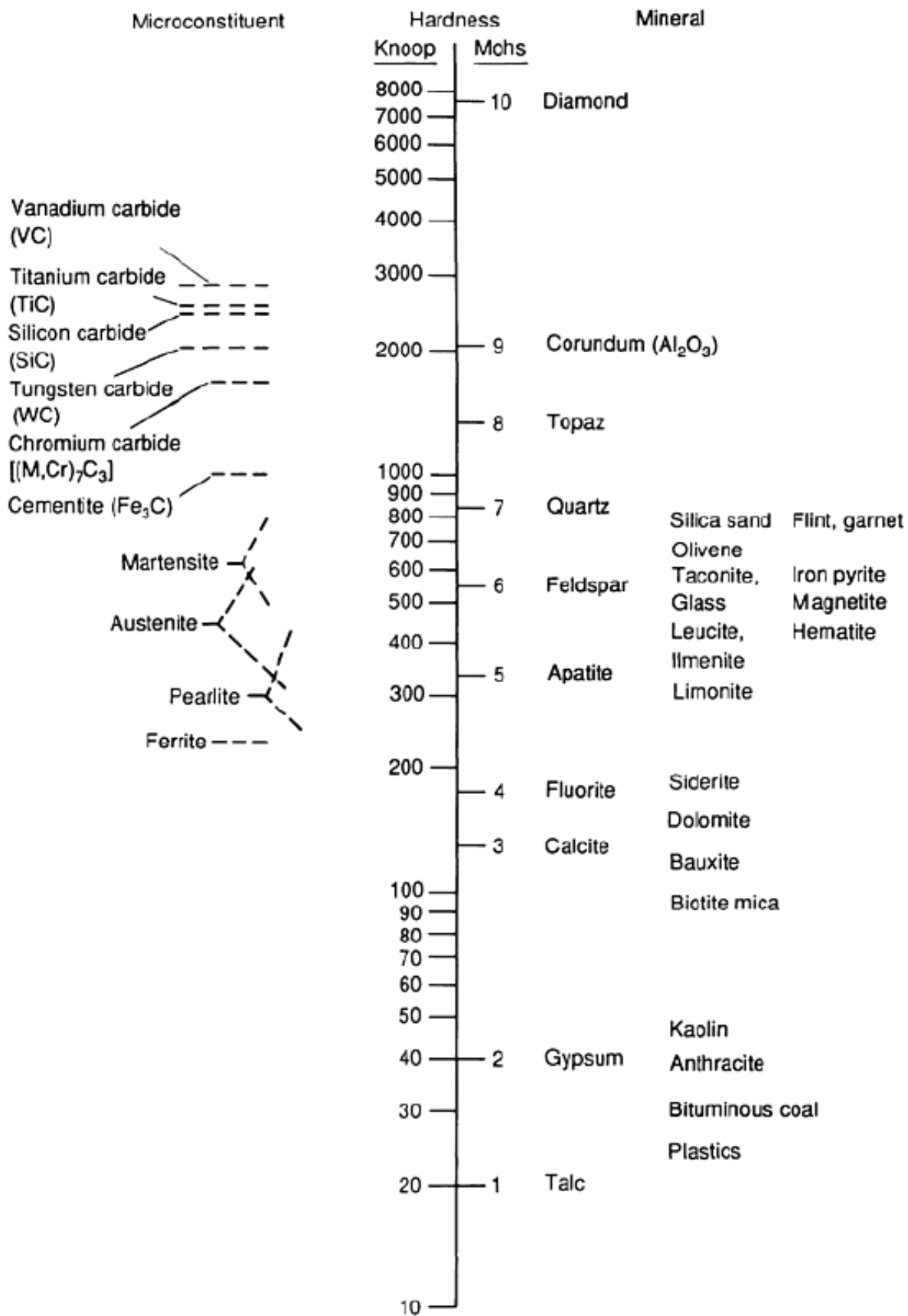
Faktory prostředí, které ovlivňují úbytek materiálu, zahrnují: druh brusiva a jeho vlastnosti, teplotu, rychlost kontaktu, jednotkové zatížení brusiva na materiálu, vlhkost a korozní účinky, z nichž každý je popsán níže [14].

Různé druhy brusiva mění míru opotřebení. Kromě účinku kritického úhlu, který byl zmíněn v předchozích odstavcích, přispívají k abrazi i další faktory. Mezi ně patří tvrdost, houževnatost a velikost brusiva. Tvrdost abrazivních částic je důležitá pro rychlost oděru předmětného materiálu. Jakmile tvrdost abraziva převyšuje tvrdost daného materiálu, rychlost abrazivního opotřebení se obvykle mnohem zvyšuje, jak je znázorněno na obrázku 18. Jestliže tvrdost brusiva převyšuje tvrdost materiálu, částice jsou schopny penetrovat povrch a řezat/odstraňovat materiál, přičemž nedochází k degradaci jejich hran [14].



Obrázek 18: Závislost poměru tvrdosti abraziva a tvrdosti materiálu na abrazivním opotřebení [14].

Obrázek 19 ukazuje tvrdost typických minerálů a mikrostruktur slitin. Podle výše uvedené teorie, například hematitová ruda by rozřezala perlit, ale ne martenzit. To také vysvětluje velkou výhodu chromových bílých litin, které mají tvrdost větší než u většiny běžných minerálů [14].



Obrázek 19: Tvrdost některých minerálů a mikrosložek slitin [14].

Tvar brusné částice je důležitý, protože ovlivňuje tvar drážky vytvořené v materiálu. To také ovlivňuje kontaktní zatížení a přechod z elastického do plastického kontaktu. Menší opotřebení nastává, když jsou materiály broušeny spíše zaoblenými než ostrými částicemi. Houževnatost abrazivních částic je důležitým faktorem při abrazi. Ztráta materiálu se zvýší, když se zvyšuje houževnatost brusiva [14].

Dalo by se očekávat, že abrazivní opotřebení se bude zvyšovat s rostoucí teplotou, protože tvrdost a mez kluzu s teplotou většinou klesá. Podle [18], ve které byla zkoumána tato závislost míry opotřebení s rostoucí teplotou pro hliník a měď, kde byla teplota zvýšena z pokojové teploty na 400 °C, byla pozorována velmi malá změna v míře abrazivního opotřebení. Důvodem může být, že při abrazi jsou malé plochy adiabaticky zahřívány. Při vyšších počátečních teplotách je snížený přenos napětí v kovovém materiálu. To má za následek menší zahřívání materiálu během procesu obrušování. Konečným výsledkem je, že tyto oblasti kolem odstraňovaného materiálu mají podobnou teplotu, nezávisle na počáteční teplotě, a podobnou míru odolnosti proti abrazi [14].

Bylo zjištěno, že míra abrazivního opotřebení se mírně zvyšuje s rostoucí rychlostí v rozsahu od 0 do 2,5 m / s. Navýšení opotřebení lze přičíst ohřevu při tření, při kterém, ve většině případů, probíhá adiabatický děj. To znamená, že nezávisle na rychlosti nastane velký nárůst teploty pro malý objem materiálu, který je v kontaktu s brusnými částicemi [14].

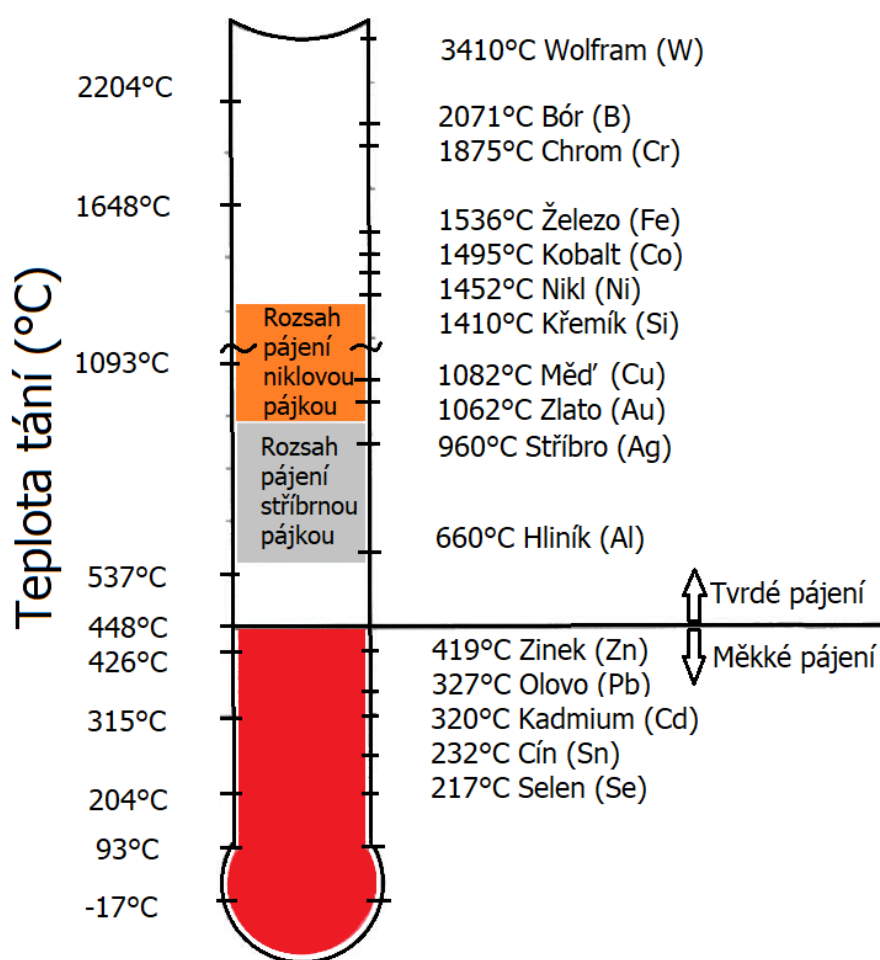
Vliv atmosférické vlhkosti na abrazivní opotřebení není zdaleka jasný a existují rozporuplné výsledky. Larsen-Basse [20][21] studoval vliv atmosférické vlhkosti na abrazivní opotřebení různých čistých kovů a ocelí. Při použití brusiva SiC se opotřebení obvykle zvyšuje se zvyšující se vlhkostí, a to až do 65% relativní vlhkosti. Toto zvýšení je přičítáno lomu brusné částice SiC s vlhkostí, za vzniku ostrých hran. Tyto ostré hrany následně odebírají materiál procesem řezání [14].

Další příčinou zvýšeného opotřebení, který může nastat je Rehbinderův efekt. Rehbinderův efekt je chemicko-mechanický mechanismus, ve kterém chemické nečistoty, jako jsou ionty nebo atomový vodík, mění vlastnosti lomu v kořenu trhliny, což vede ke zvýšenému opotřebení [14].

6 Pájení

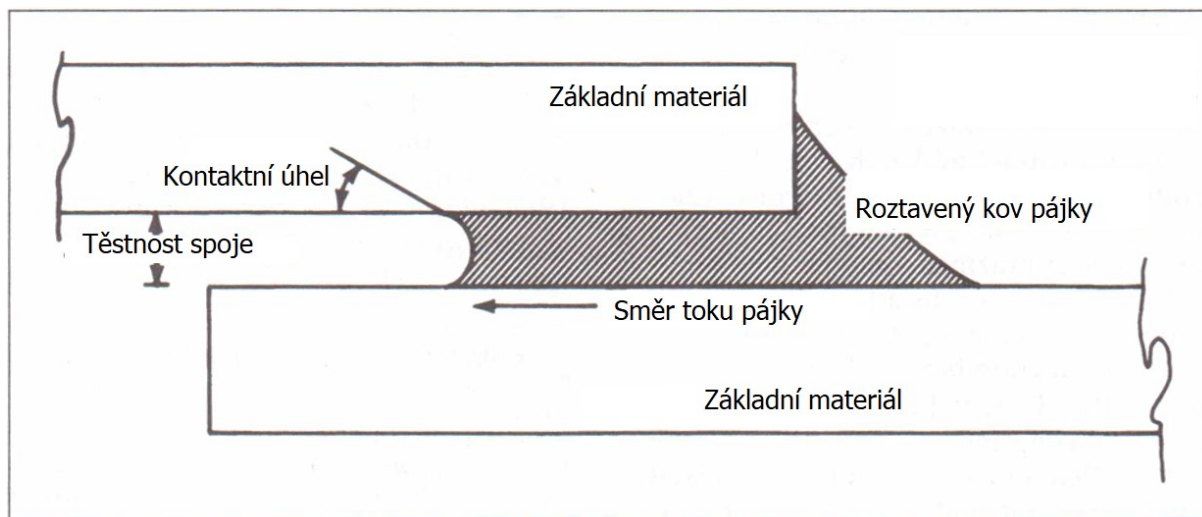
V obecném významu je pájení proces vytváření spoje, jehož podstatou je tavení, proudění a solidifikace pájkového kovu, který vytvoří těsný spoj a silnou strukturní vazbu mezi dvěma materiály. Tento metalurgický proces je unikátní v tom, že tyto vazby mezi materiály jsou tvořeny pouze roztavením pájky, zatímco spojované komponenty jsou často pouze velice málo ovlivněny [22].

Důležitým kritériem, kterým lze odlišit měkké pájení od tvrdého je teplota likvidu pájky. Mezní teplotou, které se uvádí jako hranice mezi měkkým a tvrdým pájením je 450°C. Teplota likvidu pájkového kovu pro tvrdé pájení je nad touto teplotou. Spolu s tím teplota pájení nesmí překročit teplotu solidu pájených materiálů. Rozdělení základních materiálů mezi tyto dvě skupiny je znázorněno na obrázku 20. Pájkový kov je pak při roztavení distribuován mezi těsně lícované povrchy, pomocí kapilárních sil [22].



Obrázek 20: Rozdělení materiálů pro měkké a tvrdé pájení [22].

Při pájení je teplota pájky i komponentů na hodnotě, kdy se pájka stane tekutou a vyplní mezeru mezi základními materiály pomocí kapilárních sil. Tato sestava je následně ochlazená pod teplotu solidu pájky, během kterého se metalurgickými reakcemi vytvoří atomární vazby se základní maticí. Tento proces je znázorněn na obrázku 21 [22].



Obrázek 21: Schématické znázornění pájeného spoje [22].

Fenomén, známý jako smáčivost, kterým se šíří tekutá pájka a drží se na povrchu základního materiálu, jako tenká vrstva, a tok pájky, známý jako kapilární síla, která pomáhá tekutému kovu téct do úzkých mezer mezi lícovanými materiály, jsou základními principy tvorby pájených spojů.

Hnací síly smáčivosti a kapilarity jsou charakterizovány termodynamickými zákony povrchové energie a volné energie difúze při formování fází. Oba tyto fyzikální procesy jsou velmi ovlivněny jak chemickými reakcemi na rozhraní, tak i geometrií pájeného spoje. Kvalita smáčivosti silně ovlivňuje finální vlastnosti spoje [22].

6.1 Smáčivost

Faktory, které jsou důležité při určování rozsahu smáčení, lze ilustrovat známým problémem kapiček kapaliny v kontaktu s plochým pevným povrchem. V ideálním případě, kdy lze ignorovat gravitační síly, a kdy mezi pevnou, kapalnou a plynnou fází nedochází k chemickým reakcím (pro relativně malé kapky), kapičky kapaliny jsou v předpokladu rovnovážné konfigurace s úvahami o volné energii na povrchu. Tvar kapiček kapaliny je charakterizován kontaktním úhlem θ s pevnou fází, jak je znázorněno na obrázku 22 [22].

Vztah mezi kontaktním úhlem a povrchovou energií mezi rozhraním kapalina – plyn, pevná fáze – plyn a pevná fáze – kapalina je vyjádřený následujícím vztahem:

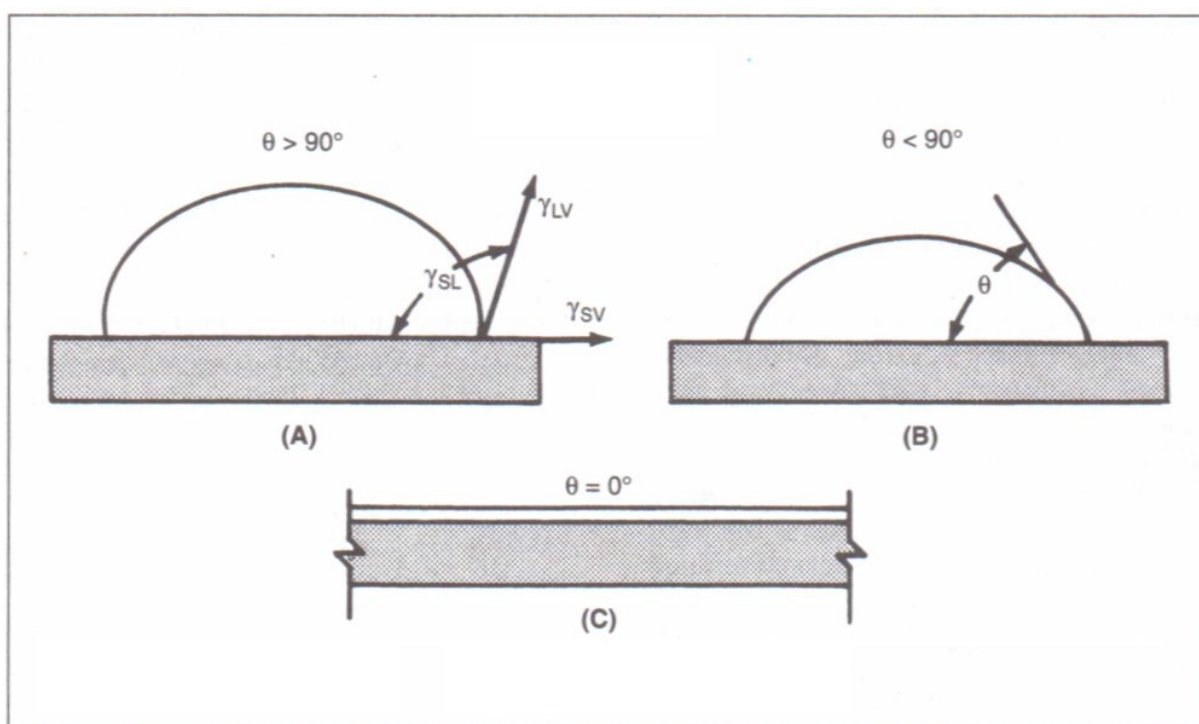
$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (6)$$

Kde θ = kontaktní úhel [°]

γ_{SV} = rozhraní pevná fáze – plyn

γ_{SL} = rozhraní pevná fáze – kapalina

γ_{LV} = rozhraní kapalina – plyn



Obrázek 22: Kontaktní úhel smáčení pro kapky kapaliny na pevném povrchu, A) $\theta > 90^\circ$, B) $\theta < 90^\circ$, C) $\theta = 0^\circ$ [22].

Mezi smáčivým a nesmáčivým předpokladem je obecně reprezentován úhel 90° . Pro $\theta < 90^\circ$ bude povrch smáčen, zatímco pro $\theta > 90^\circ$ povrch smáčen nebude. V případě, že úhel $\theta = 0^\circ$, kapalná fáze kompletně pokryje pevný povrch.

Pro většinu pájených spojů je ideální úhel $10\text{--}45^\circ$. Tento úhel je určený podle výsledné kvality a tloušťky pájených spojů – pro příklad velmi malé kontaktní plochy pro velmi tenké spoje. Je třeba poznamenat, že pokud během pájení nastanou znatelné chemické reakce, rovnice vztahující se ke kontaktnímu úhlu a povrchovým energiím má pouze kvalitativní hodnotu.

Je také důležité si uvědomit, že kapalně a pevně povrchové volné energie mohou být výrazně sníženy absorpcí povrchově aktivních nečistot na kterémkoli ze tří rozhraní znázorněných na obrázku 22. Všechny skutečné povrchy kapalin a pevných látek jsou do určité míry modifikovány absorpcí povrchově aktivních prvků a částečnou oxidací. Přítomnost oxidu na pevném kovovém povrchu potlačuje smáčení a potlačuje šíření tekutého kovu po povrchu. Proto se velká část technologie pájení na tvrdo zaměřuje na eliminaci potenciálně škodlivých účinků, které může mít přítomnost oxidu na smáčení [22].

6.2 Kapilarita

Neexistuje žádná jednoduchá metoda k popisu působení kapilarity pájky pro tvrdé pájení. Přestože pole dynamiky tekutin poskytuje základ pro kvantitativní vhled, složitost tohoto jevu leží nad rámec této úvodní diskuse. Zde je tedy uvedeno pouze kvalitativní hodnocení toku pomocí kapilárního působení.

Zkušenosti ukazují, že tok pájky pro tvrdé pájení je funkcí hnací síly kapilárního působení (5), viskozity a hustoty roztaveného kovu (6) a geometrie spoje. Viskozitu kapalných kovů nelze kvantitativně stanovit pomocí jednorázového vzorce použitelného pro všechny čisté kovy a slitiny. Obecně klesá s teplotou jako složenými parametry exponenciální funkce, které jsou víceméně specifické pro každý konkrétní kov a slitinu.

Graf na obrázku 23 znázorňuje změřenou viskozitu železa, niklu a mědi v závislosti na teplotě. Tohle chování je typické i pro další kovy a slitiny. Téměř lineární chování značí, že teplota má silný vliv na viskozitu, a tok pájky může být významně navýšen vzrůstající pájecí teplotou až do hodnoty, kdy se základní kov začne narušovat.

Jednoznačné výrazy pro tok pájky jsou i pro jednoduché pájené spoje komplexní. Z analýz a experimentů však vyplývá, že stupeň toku může být vysoký a má snahu se navyšovat s velikostí hodnoty ze vztahu uvedeného níže [22]:

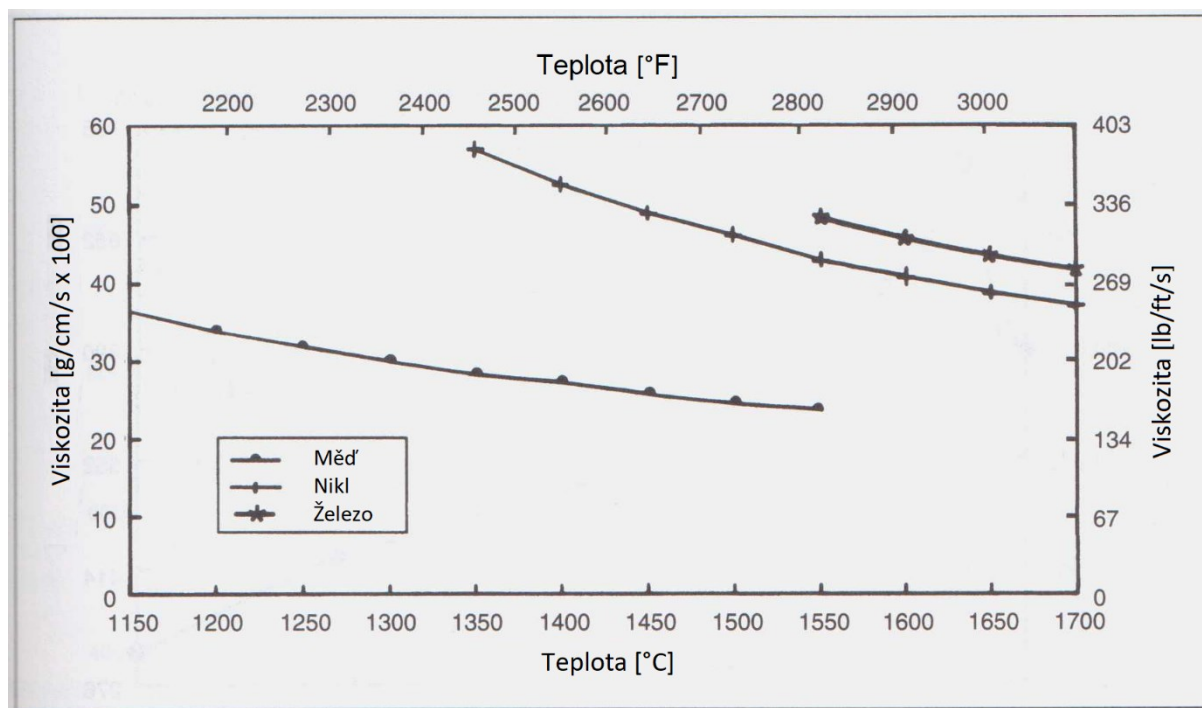
$$\frac{(\gamma_{LV})(\cos\theta)}{\eta} \quad (7)$$

Kde γ_{LV} = geometrická funkce

$\cos\theta$ = kontaktní úhel [°]

η = viskozita [g/cm/s x 100]

Pokud tomu nebrání jiné faktory, jako je drsnost povrchu základního kovu a chemické reakce, očekává se, že tok pomocí kapilárního působení bude rychlý a rychlost toku není v časovém rámci většiny zpracování pájky důležitá [22].



Obrázek 23: Závislost viskozity a teploty čistého železa, niklu a mědi [22].

6.3 Tvrdé pájení

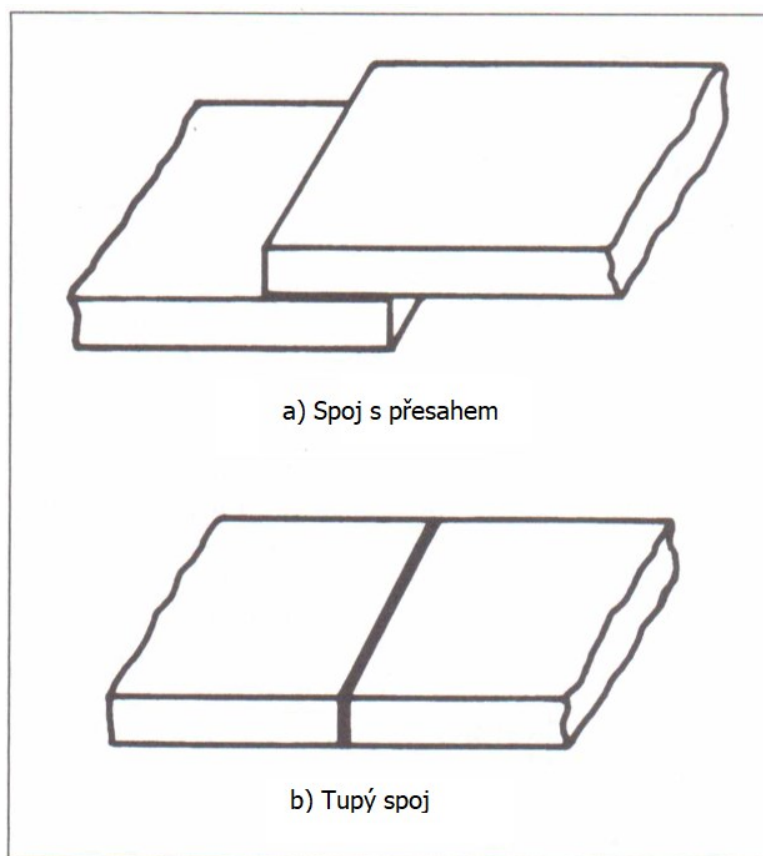
Tvrdé pájení je dobře zavedený proces schopný vytvořit silné spoje. Tato metoda je široce používána v průmyslu, protože je ve velké míře možné spojit kovové i keramické materiály. Tyto možnosti jsou využívány pro velké sestavy, které mohou být tvořeny rozdílnými druhy kovů. Při pájení jsou tvořeny tenké, čisté filmy kovu, na rozdíl od svařování, výsledkem, kterého jsou nestejněměrné svarové housenky. Tato výhoda může být často velice důležitá v případě, kdy je požadována určitá drsnost a vzhled povrchu. Tato metoda je často také asociována s úsporou financí [22].

6.3.1 Design pájeného spoje

Při výběru designu pájeného spoje hraje roli několik faktorů. Mezi tyto faktory patří proces pájení, výrobní techniky použité před pájením, počet dílů, způsob nanesení pájky a konečné požadavky pro vytvořený spoj.

Pevnost pájeného spoje může být příležitostně vyšší než pevnost základního kovu. Avšak pevnost spoje je obecně podstatně nižší. Pevnost spoje závisí na velikosti vůle mezi pájenými díly, na vzdálenosti překrytí při přesahu ploch dílů, stupni interakce mezi pájkovým kovem a základním kovem, vlivu nespojitostí v procesu pájení, vadách ve spoji, a ve velké míře na specifické konstrukci dílů, které jsou pájeny.

Při pájení natvrdo se nejčastěji používají dva typy spojů, spoj s přesahem (obrázek 24a) a tupý spoj (obrázek 24b). U spoje s přesahem se může délka překrytí lišit tak, že spoj je stejně velký jako nejmenší díl základního materiálu, a to i při použití pájkového kovu s nižší pevností nebo s přítomností malých nespojitostí ve spoji. Překrytí nejméně třikrát až čtyřikrát větší než tloušťka tenčího dílu obvykle poskytuje maximální účinnost spoje, když je spoj pevnější než základní kov nebo je spoj zesílen difúzním pájením [22].



Obrázek 24: Základní pájecí spoje [22].

Spoje s přesahem jsou relativně jednoduché na výrobu a obvykle se používají pro sestavy, u kterých je primární důraz na pevnost daného spoje. Mají však tu nevýhodu, že obsahují více kovu ve spoji než v případě spoje tupého, resp. vrstva pájky má větší tloušťku, a

vytvářejí koncentraci napětí na každém konci spoje, kde dochází ke skokové změně v příčném řezu.

Tupé spoje lze použít, pokud by tloušťka spojů s přesahem byla nežádoucí, a pokud by pevnost spoje splňovala požadavky pájeného spoje v provozu. I přesto, že pevnost správně provedených tupých spojů může být při laboratorních zkouškách dostatečně vysoká, v provozu bude díky použitým napětím téměř vždy klesat hluboko pod pevnost základního kovu.

Při provozu závisí pevnost tupého spoje na pevnosti pájkového kovu ve spoji, ve srovnání s pevností základního kovu. Dále na vůli ve spoji, stupni interakce mezi pájkovým kovem a základním kovem během pájení a na provozních požadavcích. Maximální účinnosti tupého spoje nemusí být dosaženo, pokud je pájkový kov ve spoji mnohem slabší než základní kov. Pro dosažení nejvyšší účinnosti musí mít pájený spoj minimální počet vad (inkluze tavidla, dutiny, póry, nerozpuštěné oblasti) ke splnění požadavků na provoz.

Proces difúzního pájení může výrazně zvýšit pevnost spoje difúzí pájkového kovu do základního kovu. Po pájení a tepelném zpracování, pokud je to požadováno, by měl spoj vykazovat dostatečnou pevnost, aby splnil svoji funkci. Nicméně ne všechny kombinace kovových prvků pájkového kovu jsou schopny vzájemné rozpustnosti, aby mohly být využity výhody procesu difúze při pájení [22].

6.3.2 Základní materiál

Pevnost základního pájeného materiálu má významný vliv na pevnost výsledného pájeného spoje. Některé základní materiály jsou snadné k pájení, oproti jiným, na které je nutné použít speciální pájecí procesy.

Jako příklad lze uvést slitinu na bázi niklu, která obsahuje vysoké množství Ti a Al. Pro tuto slitinu je potřebné použít specifický proces pájení ve vakuové peci. Pájení ve vakuové peci se pro tyto materiály používá z důvodu kontroly atmosféry, respektive aktivity kyslíku, který přednostně reaguje s Ti a Al.

Před samotným vytvořením pájeného spoje, je v tomto případě vhodné použít niklový povlak, který se používá jako bariéra proti oxidaci a tvoří dobře smáčivý povrch pro další pájení. V průběhu difuze pájky je niklový povlak rozpuštěn v pájce.

Při konstrukci pájeného spoje je potřebné zvážit požadavky mechanických vlastností základního kovu, účinek pájení na základní kov a konečnou pevnost spoje. Pevnost kovů, které

jsou před pájením tvářené za studena, může být snížena pájením, respektive teplotou a délkou procesu, z důvodu snížení vnitřního pnutí.

Aby byl pájený spoj pevný, mělo by dojít k pájení bez nežádoucí difúze do základního kovu, ředění základním kovem, eroze základního kovu nebo tvorby křehkých precipitátů. Mezi faktory ovlivňující rozsah těchto interakcí patří vzájemná rozpustnost mezi přídavným kovem pro tvrdé pájení a základním kovem; množství přídavného kovu pro tvrdé pájení; teplota, které je pájka vystavena; doba cyklu pájení; sestavení spojů (tlusté díly/velmi tenké díly, dlouhé spoje/krátké spoje).

Některé pájkové kovy příliš podléhají difúzi, což vede ke změnám vlastností základního kovu. Difúzi lze regulovat použitím vhodné teploty a délky procesu pájení, výběrem pájkového kovu a jeho množstvím, přičemž menší množství je přijatelnější, a použitím vhodné teploty a délky teplotního cyklu pájení. Pro dosažení správné kapilarity musí pájecí kov aktivně smáčet povrch základního kovu. Jestliže musí pájka proudit do dlouhých spár, může vzájemná rozpustnost se základním materiálem změnit složení pájky. To může zvýšit teplotu tavení pájky a způsobit jeho ztuhnutí nebo zastavení toku před úplným vyplněním spáry. Chemické složení pájkových kovů musí také nastaveno tak, aby ve velké míře nepodléhalo těmto faktorům. Například slitiny stříbra a mědi, které mají omezenou smáčivost na železných materiálech, vykazují zlepšené smáčení přidáním zinku nebo cínu [22].

6.3.3 Pájky pro tvrdé pájení

Pájky pro tvrdé pájení jsou kovy, které se používají k výrobě pevných spojů, přičemž tyto kovy mají teplotu likvidu nad $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pod solidem pájených kovů. Termín solidus označuje nejvyšší teplotu za rovnovážných podmínek, při nichž je kov zcela v tuhém stavu, tj. teplota, nad kterou již začíná tavení. Termín likvidus označuje nejnižší teplotu za rovnovážných podmínek, při nichž je kov zcela kapalný, tj. teplota, pod níž začíná tuhnutí.

K docílení požadované kvality spojů, by měl mít pájkový kov pro tvrdé pájení následující vlastnosti:

Povrch by měl být dobře smáčen pájkou, tzn. měl by mít dobrou schopnost téct a pevně se držet na základním materiálu. Pájka by měla mít vhodnou teplotu tání, která umožňuje její distribuci kapilárním působením do správně připravených spojů. Složení pájky musí být dostatečně homogenní a stabilní, aby se minimalizovala separace složek při roztavení. Schopnost vytvářet pájené spoje, které mají vhodné mechanické a fyzikální vlastnosti pro

zamýšlené aplikace. V závislosti na požadavcích a specifikacích musí mít schopnost produkovat, nebo naopak vyhnout se, určitým interakcím mezi základním kovem a pájkou. Produkty jako křehké intermetalické sloučeniny nebo nadměrná eroze mohou být nežádoucí.

Pájky pro tvrdé pájení mohou být ve formě prášku, pasty, fólie, pásy nebo tyčí a většinou nejsou tvořeny pouze jednou čistou složkou. Z velké části jsou tvořeny dvěma či více kovy. Pájky se dělí podle základního materiálu, který obsahují, a to na bázi Ag, Au, Pt, Al, Cu, Ni, Co, Mg s chemickým složením a vlastnostmi, které jsou předepsány normou. V tabulce 11 jsou uvedeny některé druhy pájek, které udává norma AWS (American welding society) [22].

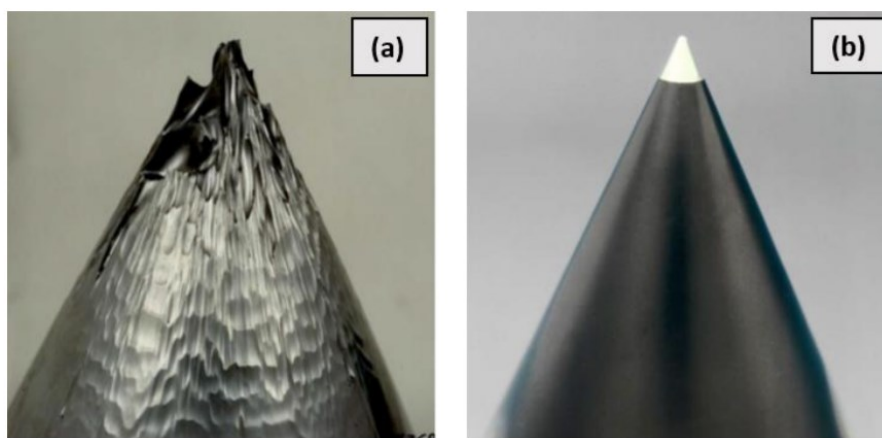
Tabulka 11: Druhy pájek pro tvrdé pájení [22].

Báze	název dle AWS	Solidus [°C]	Likvidus [°C]	Teplota pro pájení [°C]	Chemické složení
Ag	BVAg-32	900	950	950-982	54 % Ag, 21 % Cu, 25 % Pd
Au	BAu-1	991	1016	1016-1093	Cu + 37,5 % Au
Pd	BVPd-1	1230	1235	1235-1252	65 % Pd, 35 % Co
Al	BAlSi-2	577	617	599-621	Al + 7,5 % Si, max. 0,25 % Cu, max. 0,8 % Mn, max. 0,1 % Mn, max. 0,2 % Zn
Cu	Bcu-1	1083	1083	1093-1149	99,9 % Cu
Ni	Bni-1	977	1038	1066-1204	Ni + 14 % Cr, 4,5 % Si, 3,125 % B, 4,5 % Fe, 0,75 % C, max. 0,02 % P, max. 0,02 % S, max. 0,05 % Al, max. 0,05 % Ti, max. 0,05 % Zr, max 0,1 % Co
Co	Bco-1	1120	1149	1149-1232	Co + 19 % Cr, 17 % Ni, 8 % Si, 4 % W, 0,8 % B, 0,4 % C, max. 1 % Fe, max. 0,02 P, max. 0,02 % S, max. 0,05 % Al, max. 0,05 Ti, max. 0,05 % Zr
Mg	BMg-1	443	599	604-627	Mg + 9 % Al, 2 % Zn, 0,75 % Mn, max. 0,05 Si, max. 0,05 % Cu

7 Abrazivzdorné povrchové úpravy

Abrazivně odolné povlaky jsou široce používány ke snížení nebo eliminaci opotřebení a prodloužení životnosti produktů. Technologie, které umožňují upravovat povrchy, byly vyvinuty především z důvodu vzniku poškození nebo úplného selhání součástí, které jsou během provozu v interakci s jinými částicemi, součástmi a/nebo kapalinami a plyny. Požadavky na povrchovou úpravu součástí se vždy liší podle druhu pracovního prostředí. V praxi je poměrně nestandardní, aby samotná součást byla vystavena pouze jednomu druhu opotřebení. Ve většině případů hraje roli spolupůsobení dvou a více faktorů, které ovlivňují konečnou životnost součástí. Tyto povrchové úpravy jsou vhodné k posílení mechanických vlastností, především tvrdosti a houževnatosti, a k vytvoření tepelné, elektrické a antikorozní bariéry, zatímco nedochází k ovlivnění vlastností podkladového materiálu. Důležité je také estetické hledisko. V případech, kdy vlastnostmi samotného materiálu součásti nelze docílit vysoké povrchové odolnosti, jsou často ochranné povlaky jedinou proveditelnou možností [23].

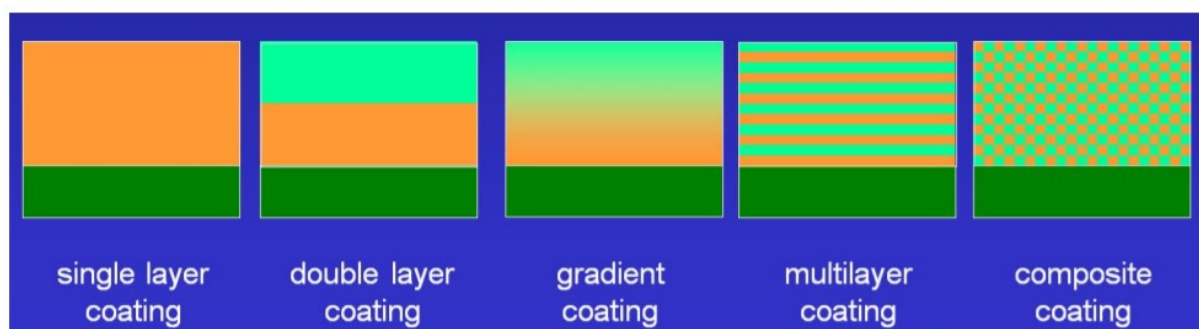
V průmyslových odvětvích je v dnešní době stále větší důraz na levnější, rychlejší a kvalitnější výrobu, a to především z důvodu rostoucích požadavků na výslednou cenu a kvalitu produktů. Na obr. 25a je znázorněna kompletně opotřebovaná tryska Peltonovy turbíny po několika tisících hodinách v provozu. Kvůli nízké pracovní životnosti je nutné součást vyrobit z materiálu s vyšší odolností proti opotřebení, nebo část, která je vystavena abrazi, musí být ochráněna. Vzhledem k cenové politice je výhodnější novou trysku ze stávajícího materiálu opatřit ochrannou povrchovou úpravou, obr. 25b. V závislosti na provozních požadavcích, může být ochranná vrstva aplikována na celou součást nebo pouze na nejvíce namáhané místo [23].



Obrázek 25: Turbinová tryska (a) opotřebovaná během provozu, (b) nová tryska opatřená ochranným povlakem na bázi Cr_2O_3 [23].

Tvrdé povlaky jsou vyrobeny z tvrdého materiálu na bázi nitridů, karbidů, boridů nebo oxidů, jako například TiC, HfC, WC, TaC, SiC, ZrN, BN, HfN, TiN, CrN, (TiAl) N, Al₂O₃, Cr₂O₃ a jiné. Výběr vhodného ochranného nátěru závisí na konkrétním tribologickém systému (základní materiál, parametry abraze a druh abrazivní částice) [24].

V dnešní době se často vyskytuje několik typů povlakových struktur, které jsou znázorněny na obrázku 26. Ty jdou rozdělit mezi jednovrstvé, několikavrstvé, gradientní a kompozitní [24].



Obrázek 26: Typy povlakových struktur [24].

Pro první vrstvu je důležité, aby splňovala parametry, jako jsou dobrá přilnavost k substrátu, vysoká mikrotvrdość při pracovní teplotě, vysoká houževnatost, chemická inertnost vůči substrátu.

Pro další vrstvy je pak důležité, aby obsahovaly jemnozrnnou mikrostrukturu, hladký povrch bez trhlin a nízkou tepelnou vodivost [24].

7.1 Vlastnosti abrazivzdorných povlaků

Vlastnosti tenkých abrazivzdorných povlaků lze rozdělit do tří kategorií:

- 1) Strukturní a mikrostrukturální vlastnosti (tloušťka, krystalová struktura, chemické vlastnosti složení, mikrostruktura, topografie povrchu, drsnost).
- 2) Fyzikální a chemické vlastnosti (hustota, elektrické vlastnosti, magnetické vlastnosti, tepelné vlastnosti, optické vlastnosti, odolnost proti korozi a oxidaci).
- 3) Mechanické vlastnosti (tvrdost, adheze, mechanická napětí, lomová pevnost, opotřebení, tření) [24].

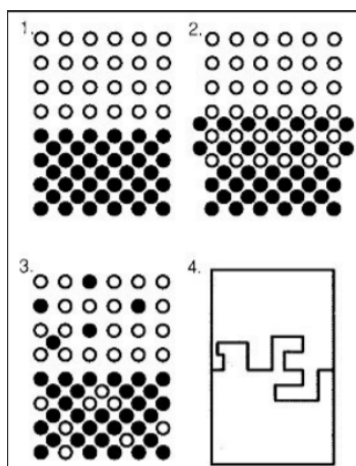
7.1.1 Tvrdost

Tvrdost je definována jako odolnost materiálu proti trvalému proniknutí jiným tvrdším materiálem [23]. Pro tribologické aplikace má tvrdost velice důležitý význam, a to jak tvrdost základního materiálu, tak i povlaku. Nicméně ve většině případů, se vzrůstající tvrdostí, vzniká křehčí struktura, proto je vhodné brát v úvahu při těchto procesech i plastické a elastické chování. Pokud tenký křehký povlak není dostatečně podepřen, neboli základní materiál není dostatečně tvrdý, povlak selže při relativně nízkém dotykovém napětí, protože nemůže následovat deformaci podkladu (tzv. efekt „skořápky“). Zvýšená tvrdost je spojena se sníženou tažností prakticky pro všechny typy materiálů. Důležitost tvrdosti je vždy nutné zohlednit při výběru aplikací, protože na opotřebení mají mnohdy větší vliv vlastnosti jako chemická stabilita, odolnost proti únavě a jiné. Tvrdost oxidů a nitridů se většinou pohybuje v rozmezí hodnot 1500-3000 HV, zatímco u karbidů a boridů se tyto hodnoty pohybují mezi 2000-3600 HV [24].

Tvrdost moderních PVD a CVD povlaků používaných na nástrojích a strojních součástech je obvykle dostatečná, tj. tvrdost převyšuje tvrdost téměř všech abrazivních částic, a tedy opotřebení dominují jiné mechanismy než otěr. Proto jsou dnes více používané více vrstvé a gradientní povlaky, které mohou nabídnout lepší spektrum vlastností [24].

7.1.2 Adheze

Termín adheze označuje interakci mezi těsně lícovanými povrchy sousedních těles. Je definována jako stav, ve kterém dva povrchy drží pohromadě valenčními silami, mechanickým kotvením nebo oběma způsoby zároveň. Tyto stavy jsou uvedeny na obrázku 27 [24].



Obrázek 27: Typy adheze, 1. Hladké rozhraní, 2. Složené rozhraní, 3. Difuzní rozhraní, 4. Mechanické ukotvení [24].

Adheze je hlavní vlastnost, kterou musí povlak mít, aby splňoval aplikační požadavky. Přestože má zásadní význam, je jednou z nejméně pochopených vlastností. Neexistují široce použitelné metody pro kvantitativní měření adheze, a to prakticky znemožňuje otestovat průmyslovém měřítku kterýkoliv z výše uvedených příkladů [24].

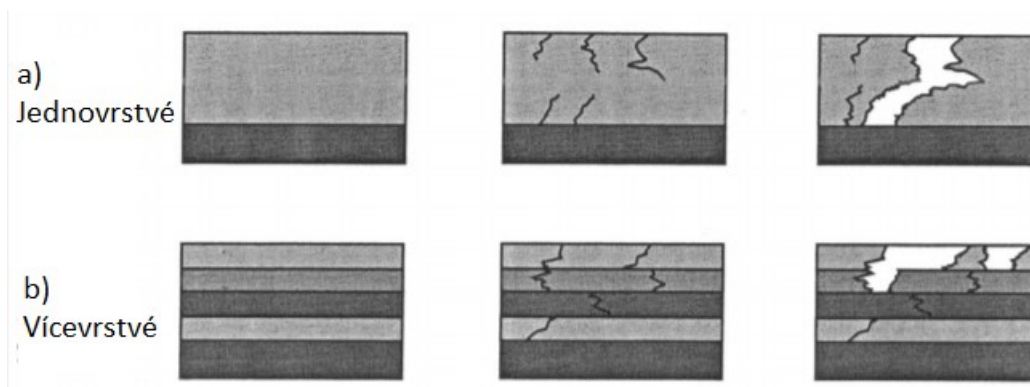
7.1.3 Youngův modul pružnosti

Youngův modul pružnosti [E], je obtížné určit kvůli malým tloušťkám povlaků, nicméně jeho hodnota má velký vliv na kontaktní napětí při styku s abrazivní částicí, delaminaci a oddělení povlaku, lom povlaku, stav zbytkového napětí v povlaku atd. Tenké tvrdé povlaky mají obvykle Youngův modul vyšší než substrát, avšak často nižší koeficient tepelné roztažnosti. V důsledku toho může dojít ke zvýšení povrchové teploty, které způsobí vznik tahových napětí v povlaku [24].

7.1.4 Lomová pevnost

Do opotřebení a odstranění povlaku se často zahrnují procesy iniciace a šíření trhlin. Tvrdé povlaky, zejména ty, které jsou vyráběny technikami PVD, jsou obvykle křehké, tzn. jejich pevnost v tahu je nízká ve srovnání s jejich mezí kluzu v tlaku. Tato skutečnost je způsobena jejich strukturou se sloupcovitými zrny, které často procházejí celou tloušťkou povlaku. Lomová pevnost je kritický parametr v situacích, kdy se povlak musí deformovat, aby se přizpůsobil deformaci podkladu. Proto může být v tribologických aplikacích pracujících při vysokém kontaktním tlaku, mechanických nárazech nebo rychlém zahřátí lomová houževnatost důležitější než tvrdost povlaku [24].

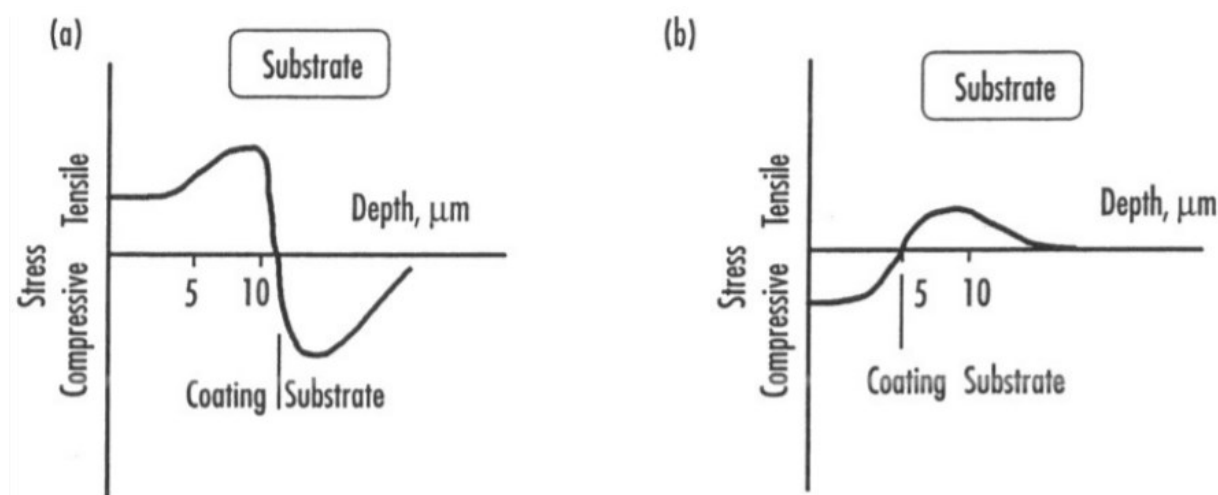
Možné mechanismy selhání povlaku jsou znázorněny na obrázku 28. V případě jednovrstvého povlaku (obrázek 28a) dochází k iniciaci mikrotrhlin současně na povlaku i na rozhraní povlak-substrát. Lom povlaku se tedy vyvíjí skrz celý průřez v důsledku šíření a koalescence místních mikrotrhlin. U vícevrstvých povlaků se mikrotrhliny, vyvíjející se hlavně v blízkosti horního povrchu a rozhraní mezi vrstvami (obrázek 28b), mohou podstatně změnit směr počáteční trhliny. Za předpokladu, že je adhézní pevnost mezi vrstvami menší než pevnost/houževnatost povlaku, vícevrstvé povlaky selhávají laminárně. V opačném případě se bude lom šířit stejným způsobem jako u jednovrstvého povlaku, tedy napříč všemi vrstvami. V důsledku toho mohou vícevrstvé povlaky zvýšit odolnost proti šíření trhlin [24].



Obrázek 28: Schématické znázornění selhání a) jednovrstvého povlaku, b) vícevrstvého povlaku [24].

7.1.5 Zbytkové napětí

Téměř jakýkoli typ tenkého tvrdého povlaku obsahuje zbytková napětí vyplývající z výrobního procesu. Mohou být výsledkem růstových mechanismů nebo rychlého ochlazení z vysoké teploty, v případě, že existuje podstatný rozdíl v tepelné roztažnosti povlaku a podkladového materiálu. Například povlak CVD na substrátu ze slinutého karbidu (obrázek 29a), obvykle vykazuje tahová nebo tlaková napětí, v závislosti na kombinaci materiálů. Zatímco nanášením povlaku metodou PVD na rychlořezné oceli vzniknou v povlaku tlaková napětí (obrázek 29b). Tyto tlaková napětí v povlacích mohou být žádoucí, protože zvyšují tvrdost a odolnost proti únavovému opotřebení [24].

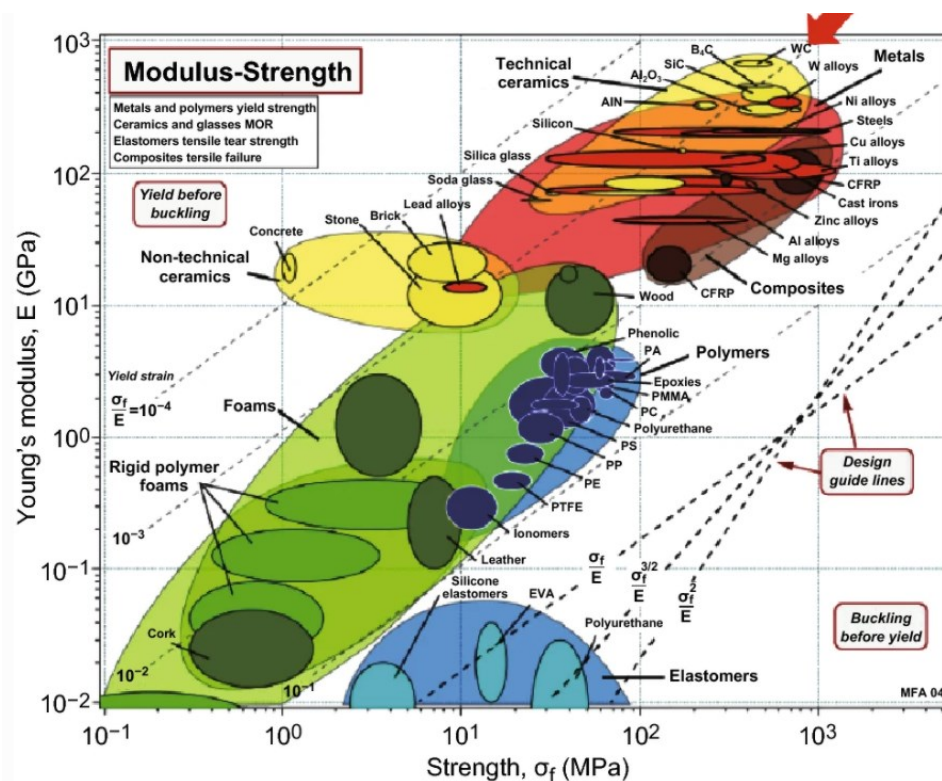


Obrázek 29: Zbytkové napětí a) CVD povlak 5-10 μm, b) PVD povlak 2-6 μm [24].

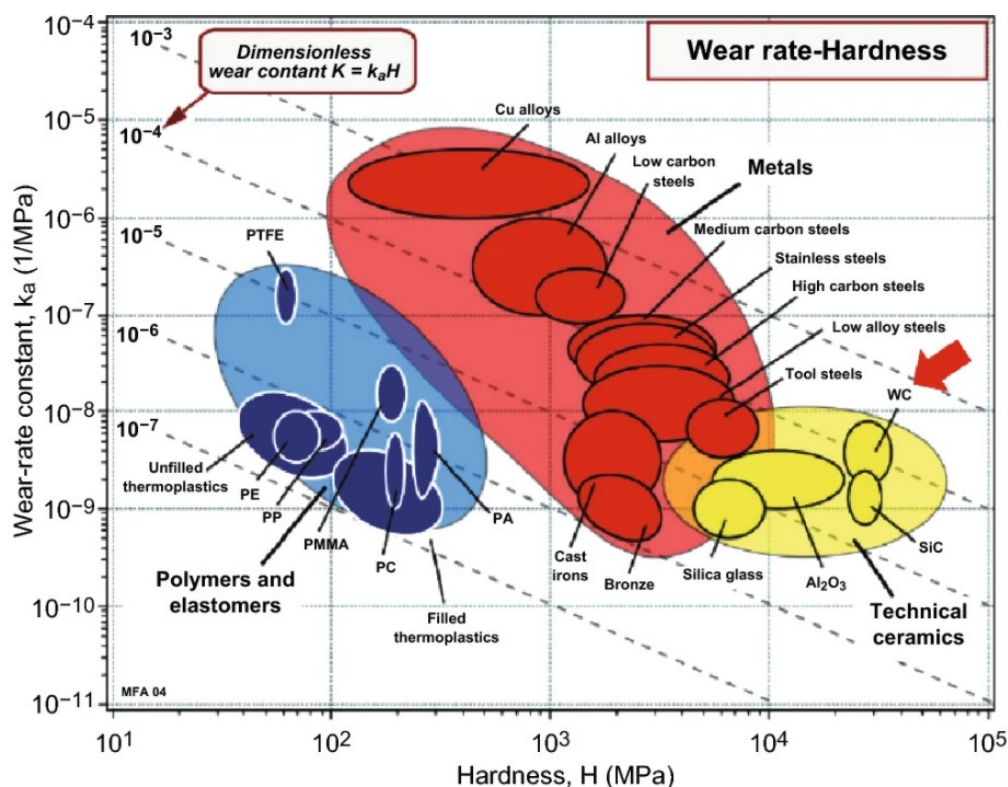
7.2 Karbid wolframu

Karbid wolframu se nejčastěji používá jako slinutý karbid, který obsahuje pojivovou složku. Pojivo může být ve formě kovu, karbidu nebo oxidu, jako například Co, Fe, Ni, TiC, TaC, SiC, Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃ atd. Nejčastěji používané pojivo je Co, Slitiny WC-Co mají v posledních desetiletích velký praktický význam díky svým vynikajícím vlastnostem. Navzdory výhodám se však v poslední době vyskytly obavy ohledně výzev spojených s používáním Co, tj. cenová nestabilita, toxicita a degradace vlastností slinutého karbidu, což vyžaduje výrobu samotného karbidu wolframu bez pojiva (BTC, binderless tungsten carbide), nebo lze použít jiný druh pojiva [25].

BTC s hexagonální mřížkou má vynikající vlastnosti, jak je znázorněno na obrázku 30 a 31. BTC nebo BTC kompozity, se v dnešní době používají pouze v omezené míře pro speciální aplikace, u kterých je kladen velký důraz na odolnost proti opotřebení, jako jsou formy na čočky z optického skla, trysky pro abrazivní vodní paprsek, mechanické ucpávky, vysokoteplotní elektrické kontakty, atp. [25].



Obrázek 30: Pevnost v závislosti na modulu pružnosti pro technické materiály. Šipkou je znázorněn WC [25].



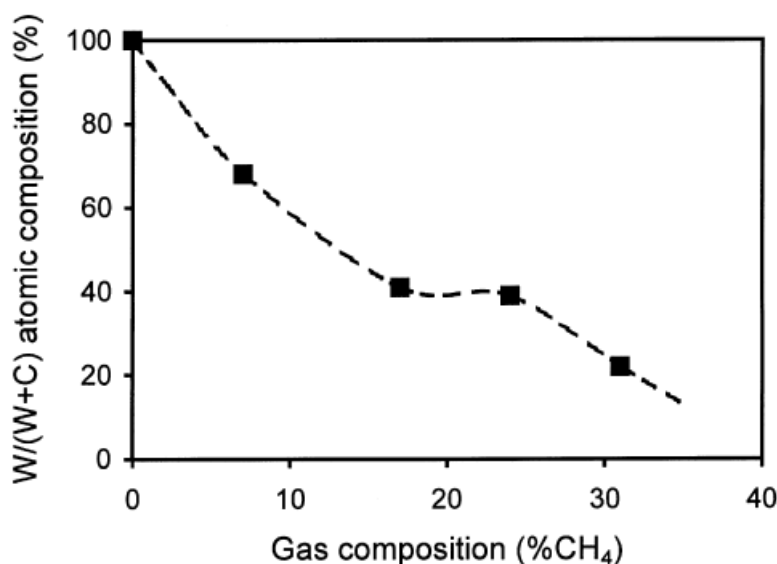
Obrázek 31: Stupeň abraze v závislosti na tvrdosti technických materiálů. Šipkou je znázorněn WC [25].

Při výrobě BTC jsou k docílení požadovaných maximálních vlastností důležité dva faktory, a to úplné zhutnění slinutého těla a dosažení vysoké houževnatosti. Vlastnosti BTC lze přizpůsobit uvážlivým výběrem chemického složení ve spojení s pečlivým zohledněním účinků technik a parametrů zpracování. Úzké místo spočívá v potížích se zhutněním a zpevněním BTC. Přesněji řečeno, je obtížné zhutnit čistý karbid wolframu na maximální hustotu pomocí konvenčního slinování kvůli jeho silným kovalentním chemickým vazbám a vysoké teplotě tání spolu s nízkými koeficienty vlastní difúze. Dále je nevyhnutelný abnormální růst zrna WC a tvorba subkarbidu W_2C . V důsledku toho mají BTC kompozity obvykle neuspokojivou pevnost v ohybu a nízkou lomovou houževnatost.

Přidání volného uhlíku do WC může zlepšit proces zhutnění a snížit nebo vyloučit tvorbu křehké fáze W_2C . Navrhuje se, že je zapotřebí přidání uhlíku ke snížení oxidových nečistot jako pasivačních vrstev umístěných na povrchu WC zrn a vytvoření kompozic sjednocující fáze, čímž může být docílen vznik jednofázové WC. Nadměrné přidávání uhlíku však může snadno vést k abnormálnímu růstu zrna WC, jakož i ke tvorbě dutin a pórů indukujících grafitovou fázi ve slinutých produktech zabraňujících úplnému zhutnění, z čehož vyplývá, že při navrhování a výrobě BTC je nezbytná přísná kontrola obsahu uhlíku [25].

7.2.1 Tribologické vlastnosti WC povlaku vyrobeného metodou PVD

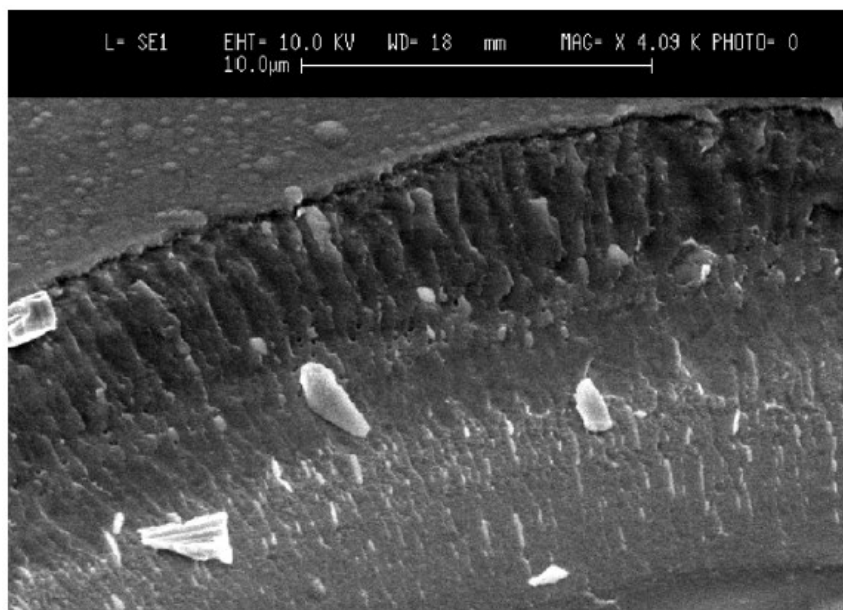
Zásluhou dobrých mechanických vlastností, jsou tenké filmy povlaků z karbidu wolframu WC jsou klasicky používány jako ochranné tvrdé povlaky. Především vysoké tvrdosti, odolnosti proti korozi a dlouhé životnosti při abrazi, které zůstávají zachovány až do 400 °C. V posledních několika desetiletích se technologický zájem o tento materiál zvýšil kvůli jeho použití jako kompozitních povlaků WC-C. Pro výrobu se používají procesy PVD a CVD. CVD se obvykle používá při teplotě nad 500 °C. Vysoká teplota procesu neumožňuje tvořit povlaky, které je potřebné nanést na materiály, kterým by tepelné zatížení ovlivnilo mechanické vlastnosti povrchové vrstvy, jako například kalené oceli. Pro tyto aplikace se tedy používá metoda PVD, která dokáže vytvořit povlak při teplotě nižší než 400 °C a výsledkem jsou neovlivněné povrchové vrstvy základního materiálu. Ke zlepšení přilnavosti WC povlaku k podkladovému materiálu, lze vytvořit tenký film povlaku tvořeného pouze z čistého W. Například metodou PVD - magnetronového naprašování lze vytvořit povlak složený pouze z W tak, že terč je tvořen čistým W do vakuové komory je přidán pouze Ar. Následným přidáváním CH₄ do pracovní komory se reakcemi rozprášeného W s CH₄ začne tvořit povlak se složením WC. Tuto závislost lze pozorovat na obrázku 32 [26].



Obrázek 32: Vliv množství CH₄ v plyné směsi na výsledné chemické složení povlaku [26].

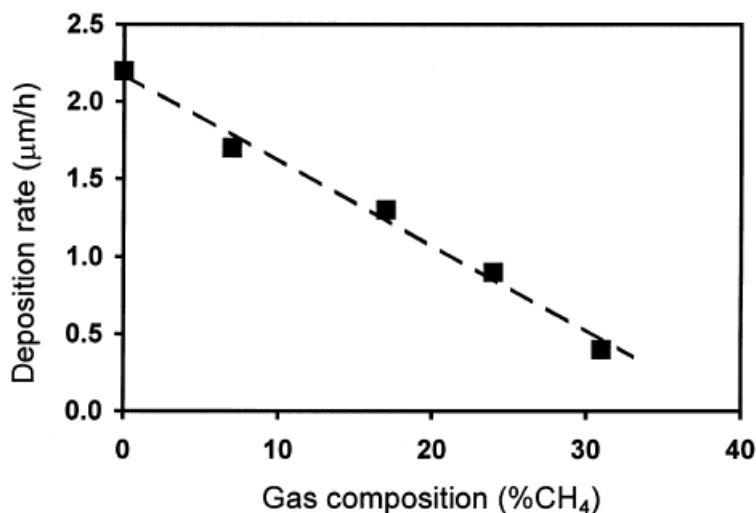
Takto vytvořené vrstvy jsou znázorněny na snímku ze SEM níže (Obrázek 33). Dvouvrstvou povrchovou strukturu, lze rozpoznat podle postupného přechodu mezi rozhraním.

Spodní vrstva W je tvořena hustou sloupcovitou strukturou a horní WC vrstva se zdá být hustá bez jakéhokoli sloupcovitého tvaru. Povrch povlaku je hladký s mnoha sférickými hrboly nízké výšky [26].



Obrázek 33: Snímek SEM - kalená ocel s povlakem W a WC [25].

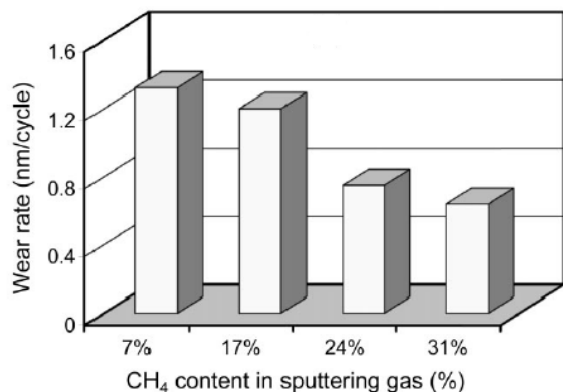
Tloušťky vrstev jsou úměrné délce a rychlosti depozice, ta je pak funkcí procentuálního složení CH_4 v plynné směsi v komoře. Vliv těchto proměnných lze vidět na obrázku 34 [26].



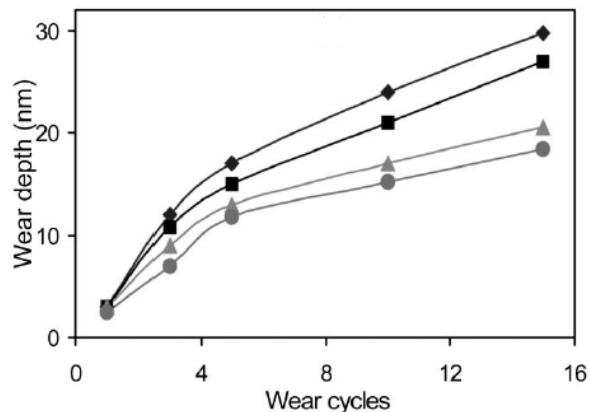
Obrázek 34: Vliv množství CH_4 v plynné směsi na rychlost depozice [26].

Odolnosti vůči abrazi, je podle [25] velice ovlivněna množstvím reaktivního plynu CH_4 při procesu PVD. Závislost koncentrace CH_4 na stupni abraze je uveden na obrázku 35, kdy odolnost proti abrazi narůstá s procentuálním množstvím CH_4 v plynné atmosféře komory. Na

obrázku 36 pak lze vidět, že s množstvím cyklů při abrazivní zkoušce narůstala hloubka opotřebené vrstvy [26].



Obrázek 35: Množství CH₄ na stupeň abraze [26].



Obrázek 36: Počet cyklů na hloubku abraze [26].

7.3 Technologie výroby povlaků

Technologie, které byly vyvinuty umožňují nanášení a vytváření povlaků z široké řady materiálů. V tabulce 12 jsou sepsány hlavní technologie, které se používají pro tvorbu povlaků, jejich typické tloušťky, příklady nanášených materiálů a vhodnost použití. Pro každou aplikaci je specifická jiná technologie a limitní schopností je především vytvoření povlaku z požadovaného materiálu o dostatečné tloušťce. Velkým důrazem na ekonomické hledisko bylo vyvinuto a umožněno metody povlakování kombinovat. Výsledkem může být dosaženo nižší pořizovací cenylepších technologických předností všech použitých metod a eliminace vlastních nevýhod, jako například rychlost nanášení částic, dosažení rozdílných teplot povlakování a rozdílné tloušťky povlaku.

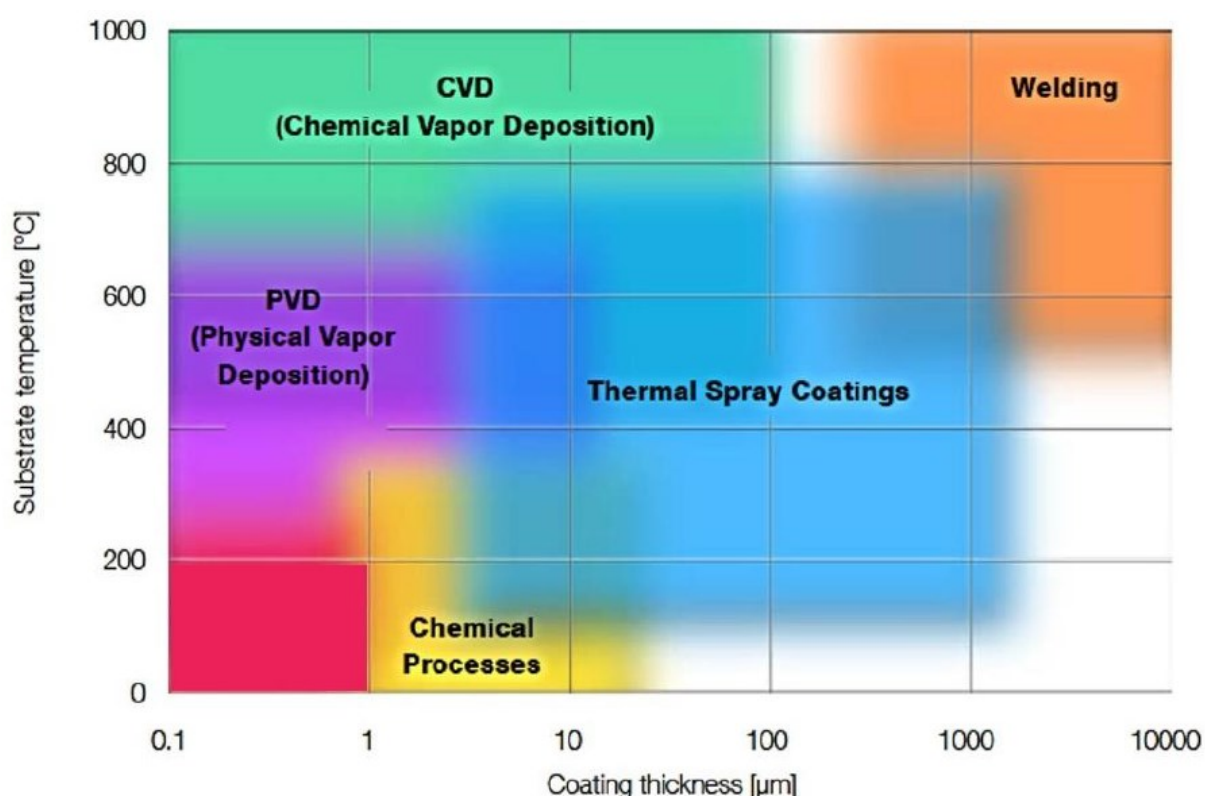
Tabulka 12: Základní přehled technologií využívaných v povrchovém inženýrství [27].

Technologie	Tloušťka povlaku	Nanesený materiál	Vhodnost použití
PVD	1-5 μm	Ti (C, N)	Otěruvzdornost, tepelné bariéry
CVD	1-50 μm	SiC	Otěruvzdornost

žárové nástriky	0,04-3 mm	Keramika, kovy, plasty a polymery	Otěruvzdornost, korozní odolnost, tepelné bariéry
Tvrdé plátování	10-100 μm	Chrom	Otěruvzdornost
Navařování	0,5-5 mm	Stellite	Otěruvzdornost
Galvanické nanášení	1-5 μm	Zinek, nikl, cin	Korozní odolnost

Mezi známé technologie povlakování (obr. 37) v povrchovém inženýrství patří chemická depozice z páry (CVD, Chemical Vapour Deposition), fyzikální depozice z páry (PVD, Physical Vapor Deposition), navařování (Welding), iontová implementace (Ion Implementation), chemické procesy (Chemical Processes) a žárově nanášené povlaky (Thermal Spray Coatings).

Mezi nejvíce používané odvětví patří žárové nástriky, kterým přísluší nejvíce variací vlastností a jejich tloušťek jak v oblasti prvovýroby, tak především v oblasti renovací [27].



Obrázek 37: Přehled metod vhodných pro povrchové úpravy a jejich vliv na teplotu substrátu a tloušťku výsledného povlaku [27].

7.4 PVD povlakování

Fyzikální depozice z par (PVD) označuje metody vakuové depozice, která se provádí při teplotách nižších než 500 °C. Tyto principy nanášení tenkých vrstev jsou naprašování nebo napařování materiálů obsažených v terči, neboli materiálu, který tvoří hlavní složku pro povlak. Tyto složky přejdou do atmosféry komory vlivem zvýšené teploty nebo nárazy iontů, nebo jiných částic. Ty následně reagují s reaktivním plynem ve vakuové komoře, ukládají se na povrchu substrátu a tvoří ucelenou vrstvu. Tabulka 13 uvádí běžné materiály, které tvoří povlak, terče, složky plazmatu a možnosti aplikace.

Mezi nejčastější metody tvorby povlaku patří:

- 1) napařování – přímé, reaktivní, aktivované reaktivní, s asistencí iontového paprsku;
- 2) naprašování – doutnavý výboj (stejnosměrná nebo RF dioda, trioda, magnetron), iontový paprsek (jediný, dvojitý);
- 3) iontová implantace – doutnavý výboj (stejnosměrná nebo RF dioda, trioda, výboj v duté katodě, naprašování), iontový paprsek (přímý iontový paprsek, iontový paprsek, skupinový iontový paprsek) [28].

Tabulka 13: Procesní materiály pro PVD povlakování [28].

Materiál povlaku	Materiál terče	Reaktivní plyn	Aplikace povlaku
Al₂O₃	Al	O ₂	Optické, tribologické
SiO₂	Si	O ₂	Optické, malý index lomu n
Si₃N₄	Si	N ₂ a O ₂	Elektrický izolant
SiO_xN_y	Si	O ₂	Elektrický izolant
SiO_x	Si	C _x H _y	O ₂ a H ₂ O bariéra
SiC	Si	Ar	Tribologické
Si	Si	O ₂	Optické - IR (Infrared), vysoký index lomu n
Ta₂O₅	Ta	O ₂	Optické, vysoký index lomu n
TiO₂	Ti	O ₂	Optické, vysoký index lomu n
Nb₂O₅	Nb	O ₂	Optické, vysoký index lomu n
ZrO₂	Zr	O ₂	Optické, vysoký index lomu n

Y₂O₃	Y	O ₂	Optické, střední index lomu n; tribologické
HfO₂	Hf	O ₂	Optické, elektrotechnické
AZO (Aluminium zirkonium oxide)	Al, ZrO ₂	O ₂	TCO (transparent conductive oxide)
ITO (Indium tin oxide)	Sn, In ₂ O ₃	O ₂	TCO (transparent conductive oxide)
TiN, CrN, ZrN, BN, HfN	Ti, Cr, Zr, B, Hf	N ₂	Vysokoteplotní, tribologické
TiC, HfC, WC, TaC	Ti, Hf, W, Ta	C _x H _y	Vysokoteplotní, tribologické

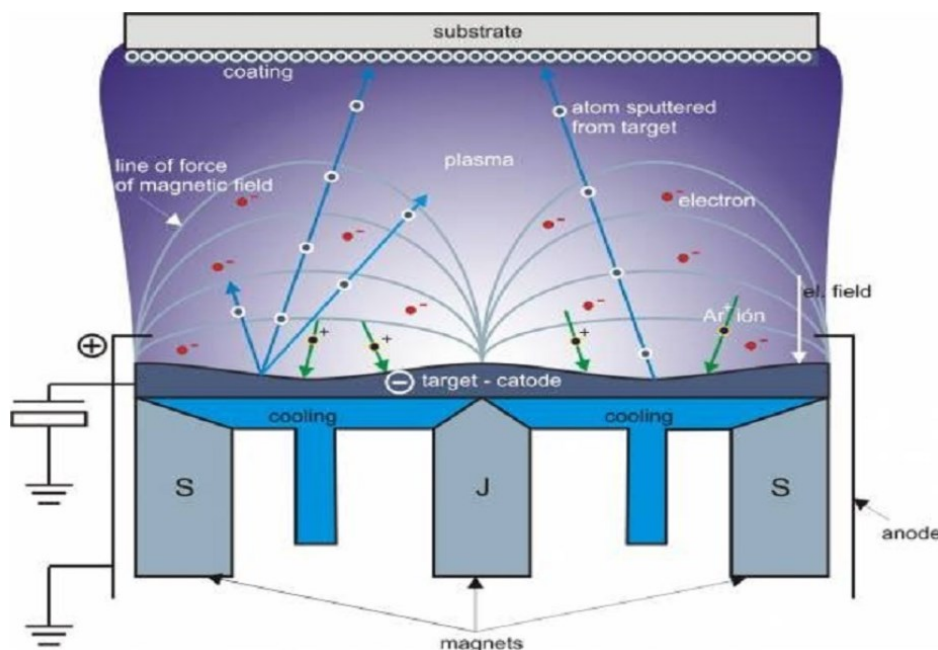
7.4.1 Naprašování doutnavým výbojem stejnosměrné diody

Při této metodě je terč, který je složen z vodivého materiálu, vložen do vakuové komory. Na tomto terči je vytvořen vysoký záporný potenciál v řádu tisíců voltů. Do vakuové komory se přidává pracovní inertní plyn (většinou Ar) pomocí jehlového ventilu a tlak je udržován na hodnotě řádově jednotek pascalu. Před terčem se následně zapálí doutnavý výboj a kladné ionty bombardují záporný terč a záporné elektrony dopadají na anodu (uzemněnou kostru vakuové komory). Dopadající těžké ionty svou kinetickou energií rozbijí a rozprašují terč, jehož atomy dopadají na povrch stěn komory. Povrch materiálu, na kterém má být vytvořená vrstva, se umísťují před terč, dopadající atomy se tedy usazují především na něm. K docílení lepší homogenity povrchové vrstvy, lze uvést substráty do pohybu, např. rotovat. Ke zlepšení efektivity mohou terče obsahovat chladicí kanálky pro odvod vzniklého tepla [28].

Pozitivem tohoto procesu je nízká depozice, která probíhá při nižších teplotách a povrchové vrstvy obsahují menší vnitřní napětí, a snadnost zhotovení terče z různých materiálů jako kovy, slitiny, směsi, polovodiče, supravodiče a polymery. Hlavním negativem je především nízká rychlost depozice, horší adheze vrstev k povrchu a ohřev terče v důsledku bombardování částicemi s vysokou energií [28].

7.4.2 Magnetronové naprašování

Při tomto procesu je terč umístěn do komory, ve které je magnety vytvořeno silné magnetické pole (až několika set gaussů). Tato technika tvoří mnohem koncentrovanější depozice vlivem magnetického pole, které usměrňuje atomy.



Obrázek 38: Schématické znázornění magnetronového naprašování [28].

Příklad magnetronového naprašování je znázorněn na obrázku 38. Jsou-li magnety na straně katody nastaveny tak, jak ukazuje obrázek, pak budou částice usměrněny po kružnicích od katody k anodě a nebude docházet k neefektivnímu rozptylu částic do krajů depoziční komory.

Hlavními pozitivy této metody je rychlost naprašování a jednoduchá depozice i z těžkovatelných materiálů. Ve vytvořeném povlaku se zachovává složení ve stejném poměru složek, ze kterého je terč vyroben. Spolu s tím umožňuje vznik homogenních vrstev i na větších plochách.

Nevýhodou je možnost použití materiálu terče, který nesmí obsahovat dutiny, které by mohly způsobit jeho lokální natavení, popřípadě zničení. Další omezení nastává ve výběru materiálu, například feromagnetické materiály musí být velice tenké, aby byly nasyceny magnetickým polem [28].

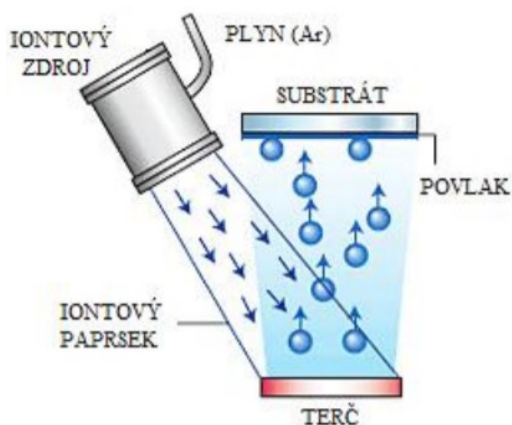
7.4.3 Radiofrekvenční naprašování (RF)

RF metoda napařování umožňuje tvorbu povlaků z nevodivých terčů, ve kterých na povrchu nevzniká elektrický náboj při kontaktním stejnosměrném proudu. K vybuzení plazmy a elektronů se využívá vysokofrekvenčního signálu (5 až 30 MHz), které vytvoří elektrické pole mezi terčem a povrchem materiálu. V pracovní komoře je vytvořen nižší tlak v rozmezí 0,6-10 Pa, z důvodu vysoké frekvence kmitajících elektronů. Se zvyšující se frekvencí získávají elektrony dostatek energie k ionizujícím srážkám. Nižším pracovním tlakem tak může být počet ztracených elektronů snížen.

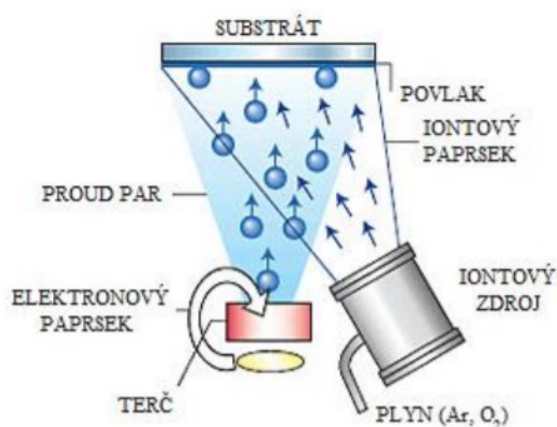
Výhodou této metody je, že lze tvořit různé druhy povlaků, jak vodivé a polovodivé, tak i nevodivé. Nevýhodou však mohou být technicky složité zdroje napájení [28].

7.4.4 Naprašování iontovým paprskem (IBDA, IBSD)

Tvorba povlaků pomocí iontového paprsku je možná dvěma způsoby. V prvním případě se jedná o metodu IBDS, neboli odprašování iontovým paprskem (Obr. 39). Při této metodě je zdroj namířen na terč a částice dopadají na substrát a tvoří tenký povlak. V druhém případě jde o IBAD, neboli depozici s asistencí iontového paprsku (obr. 40). Zdroj je namířen na substrát, na kterém je povlak tvořen nezávislým způsobem (obr. 40) [28].



Obrázek 39: Metoda IBSD [28].



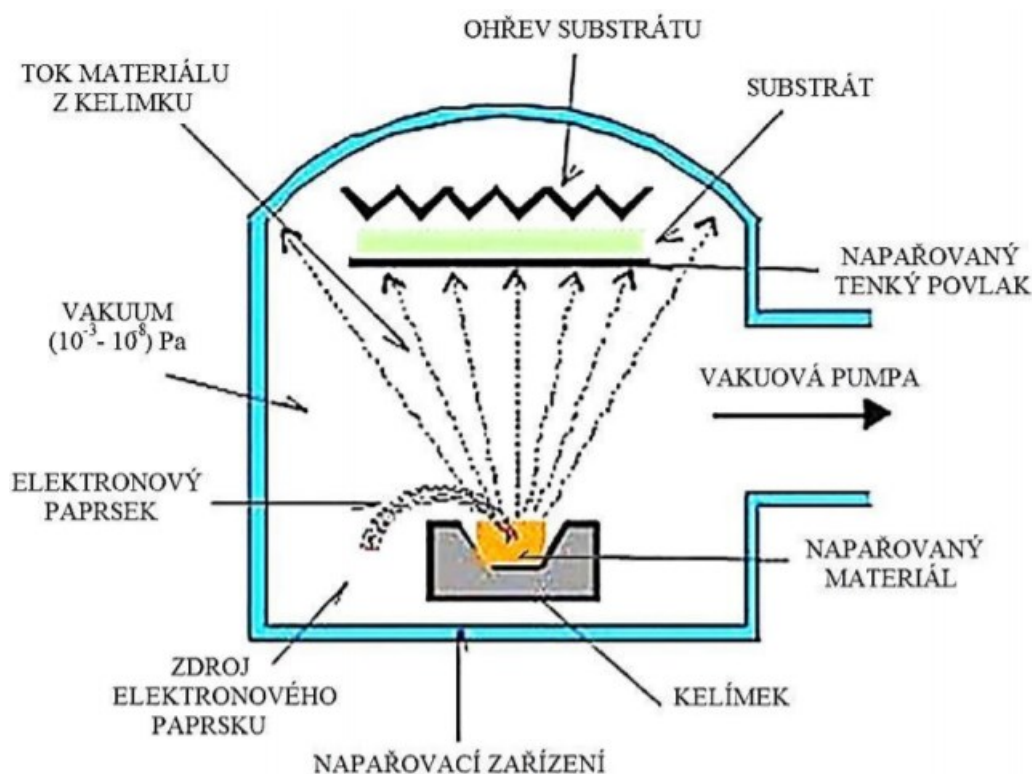
Obrázek 40: Metoda IBAD [28].

Iontový paprsek o vysoké energii v řádech tisíců eV, který vzniká z reaktivního (popř. inertního) plynu v iontovém zdroji, je při těchto metodách fokusován na terč předem určeného složení nebo na substrát. V případě IBAD jsou částice z terče uvolňovány pomocí elektronového paprsku. Složky, které se uvolní z terče, jsou ukládány na vhodně umístěný substrát, u kterého je důležité zajistit vhodnou teplotu, tlak a typ napařovaných částic tak, aby

se neoddělil od generátoru plazmy. Pracovní tlak je v tomto případě relativně nízký a pohybuje se okolo hodnot 0,01 Pa a povrch povlakovaného materiálu se prudce nezahřívá, protože není v přímém kontaktu s plazmou. Povrchové vrstvy jsou díky této metodě velice čisté a mají o mnoho lepší adhezní vlastnosti [28].

7.4.5 Napařování

Napařování probíhá v zařízení, které je uvedeno na obrázku 41. Částice z terče odpařují vlivem zvýšené teploty a pohybují ve směru k substrátu po drahách, přičemž nedochází k téměř žádným interakcím mezi částicemi. To může vést k tvorbě nerovnoměrně naneseného povlaku. Vrstva s největší tloušťkou má tendenci vznikat přímo nad terčem a klesá se vzdáleností k okraji substrátu. Pracovní tlak v komoře je na velmi nízkých hodnotách, a to až 10^{-8} Pa. Rovnoměrnější povrchová vrstva může být docílena přiváděním pomocného plynu, např. argonu při tlaku v jednotkách Pa, který při průchodu nad substrátem napomáhá ke srážkám částic, ty se následně rozptylují po celém povrchu rovnoměrněji. Jinou metodou může být ohřev substrátu nebo připojení na zdroj vnějšího elektrického pole [28].



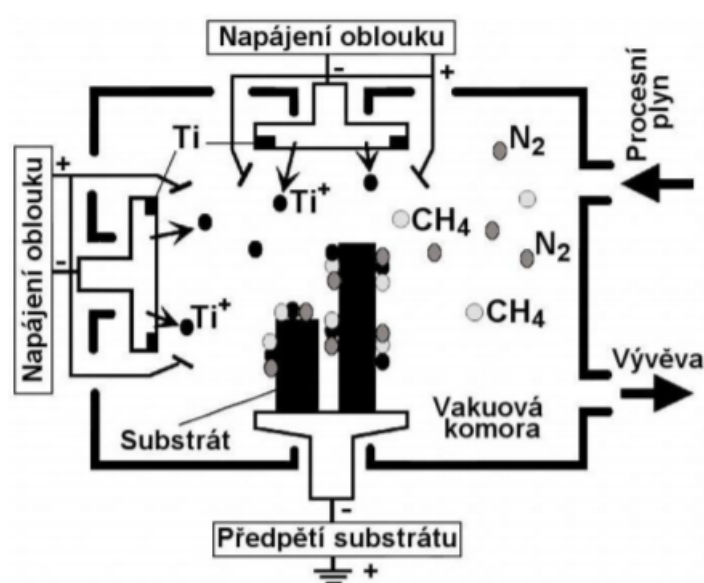
Obrázek 41: Schéma napařovacího zařízení [28].

Procesy napařování a odpařování, se používají v PVD ke generování páry, ve formě atomů, molekul nebo iontů povlakového materiálu. Poté jsou nanášeny na povrch základního

materiálu, což vede k tvorbě povlaku. Metoda PVD se vyznačuje nízkou pracovní teplotou, takže je možné vytvořit povlaky i na materiálech, které jsou citlivé na teplotu. Ve srovnání s odpařováním je rozprašování vhodnější pro povlakové materiály, které se obtížně nanášejí odpařováním, jako je keramika a žáruvzdorné kovy. Kromě toho mají povlaky připravené rozprašováním obvykle lepší pevnostní vazby s podkladem, než povlaky nanášené odpařováním [28].

7.4.6 Iontová implantace

Touto metodou lze efektivně tvořit povlaky s velkým rozpětím v chemickém složení, výbornými mechanickými vlastnostmi, a to i zušlechtěných materiálech, ale i plastech. Tato metoda vychází z principu PVD a její zařízení je znázorněno na obrázku 42. Ionty se mohou uvolňovat z terče pomocí odprašování, odpařování nebo z plynné složky. Nanášená vrstva je tvořena jejich dopady na substrát při tlaku 0,01-10 Pa. Energie iontů je určena elektrickým napětím (50 až 1000 V) přiváděným na substrát, které umožňuje vyčistit povrch před vytvořením vrstvy (iontové čištění) a odstranit nevhodně vázané atomy ze vznikající vrstvy jejich odprašením. Jedním z výrazných vlivů, které mění vlastnosti výsledné povrchové vrstvy je dopad iontů, tento faktor ovlivňuje například tvrdost, vnitřní pnutí, adhezi k substrátu a spolu s tím dovoluje vznik sloučenin při výrazně nižší teplotě, než je odpovídající k rovnovážné chemické reakci. Pozitivní vlastností tohoto procesu je možnost překročení meze rozpustnosti pro danou slitinu při sycení povrchu ionty, přičemž do substrátu lze vložit téměř jakýkoliv chemický prvek [28].

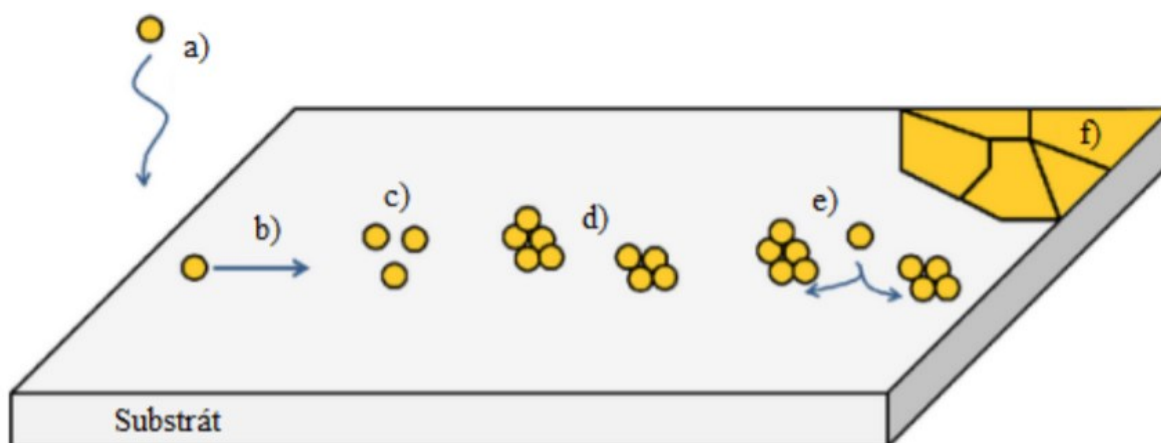


Obrázek 42: Schéma tvorby povlaku TiCN iontovou implantací [28].

7.5 Vznik vrstvy povlaku

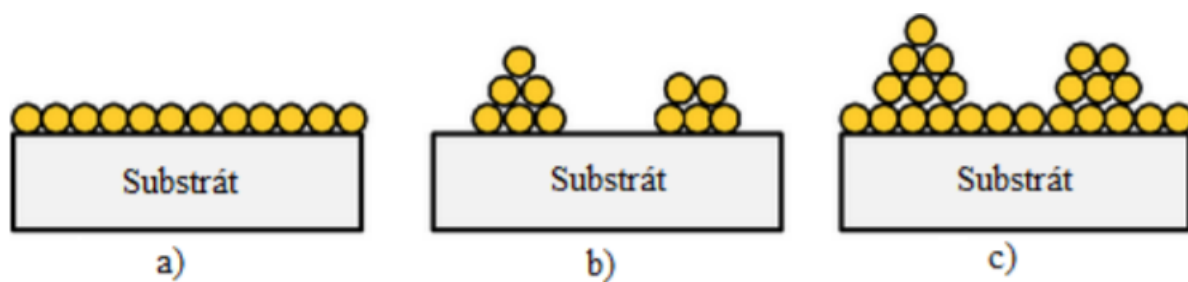
Dopadající atomy jsou na povrchu materiálu zachyceny procesy sorpce. Tyto zachycené atomy se pohybují po povrchu materiálu, kde se buď zachytí pevnou vazbou nebo se uvolní zpět. Proces depozice se skládá ze šesti kroků, a je znázorněn na obrázku 43 [29].

- Atomy povlaku se přesouvají směrem k povrchu substrátu, kde probíhá chemická/fyzikální interakce
- Usazené atomy jsou slabými vazbami připojeny k povrchu substrátu. Následně na povrchu difundují a vzniká mezi nimi chemická vazba v závislosti na vzájemné afinitě.
- V případě, že jsou dva nebo více zárodků v kontaktu, začnou vznikat shluky atomů.
- Tyto shluky atomů vedou ke vzniku jader zrn.
- Nově dopadající atomy se připojují ke shlukům. Následně tyto shluky tvoří ostrůvky, které při spojení se souvislým povrchem určují hranice zrn.
- Vznikají kontinuální povrchové vrstvy. Dalšími dopadajícími atomy povrchová tloušťka roste a zvětšuje svoji tloušťku [29].



Obrázek 43: Schématické znázornění vzniku povlaku [29].

Vrstvy povlaku mohou růst různými způsoby (obr. 44). Může se jednat o proces podle Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW) a Stranski-Krastanov (SK). Při procesu FM (obr. 44a) mají atomy výraznější tendenci k vytvoření primární vazby s povrchem, která brání k vytvoření shluků atomů. Výsledkem tohoto jevu je materiál pokryt velmi hladkým povlakem. Na rozdíl od prvního zmíněného procesu má VW (obr. 44b) opačný projev. Atomy, které dopadají na povrch preferují vznik vazeb mezi sebou. Následkem tohoto vzniká na povrchu více ostrůvků. SK (obr. 44c) lze hodnotit jako kombinaci předešlých procesů. Do určité kritické tloušťky se povlak tvoří prvně podle FM, následně se pak začínají tvořit ostrůvky atomů [23].



Obrázek 44: Modely růstu povlaku [29].

8 Experimentální část

Tato část práce je tvořena dvěma na sebe navazujícími experimenty, přičemž plán průběhu experimentů byl vytvořen s pomocí praktických výrobních zkušeností pracovníků Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o. a SHM, s.r.o.

První z nich se zabývá hodnocením povrchové vrstvy naneseného povlaku WCx na materiálech Inconel 718, Inconel 625 a Cres 347, a jeho abrazivzdorných vlastností, a to jak při srovnání s velikostí abraze základního materiálu, tak i ovlivnění odolnosti proti abrazi po tepelném zatížení celého vzorku.

Druhá část experimentální části byla vytvořena na základě potřeby výrobního sektoru firmy Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o., kde jsou prověřeny možnosti aplikace WCx povlaku při výrobě pájené sestavy plechů z materiálu Inconel 718 a Cres 347. (Povlak WCx byl nanesen na plech před procesem pájení).

8.1 Experimentální materiál a technika

8.1.1 Základní materiál vzorků

Pro vzorky byl použit nakupovaný plech materiálů Inconel 718, Inconel 625 a Cres 347, jejichž chemické složení podle průmyslové specifikace je uvedeno v tabulkách 4, 5 a 6 v teoretické části práce.

8.1.2 Nanesení povlaku WCx

Na povrchy vzorků byla nanesena podstechiometrická vrstva karbidu wolframu s deficitem uhlíku, o tloušťce vrstvy 10,2 μ m. Takto určené složení WCx povlaku má nižší zbytkové napětí, lepší elastické vlastnosti s mírnou ztrátou maximální tvrdosti. Povlak byl nanesen metodou PVD – magnetronovým naprašováním, přičemž terč tvořený z W byl naprašován v plynné atmosféře Ar+C₂H₂ v komoře zařízení Pi411 znázorněném na obrázku 45. Parametry procesu povlakování jsou uvedeny v tabulce 14.



Obrázek 45: PVD povlakovací zařízení Pi411.

Tabulka 14: procesní hodnoty PVD povlakování.

Energie W terče	27kW
Teplota	300 °C
Výchozí tlak	$<1 \times 10^{-2}$ Pa
Procesní tlak	0,5 Pa směs Ar+C₂H₂
Regulace na konstantní průtok	C₂H₂
celkový depoziční čas	5 hod

8.1.3 Galvanické niklování a proces tepelného zpracování

Galvanické niklování proběhlo na niklovací lince, přičemž na odmaštěných vzorcích byla vytvořena nejprve tenká niklová vrstva procesem nickel strike, jehož parametry jsou uvedeny v tabulce 15 a po celou dobu procesu musí být spuštěn katodický cyklus. Tato prvotní vrstva zlepšuje přilnavost následného niklového povlaku a zamezuje následným problémům s praskáním a odlupováním. Poté se nanáší procesem niklování samotná vrstva Ni, jejíž výsledná tloušťka vrstvy činí 5 - 15 μ m. Parametry procesu jsou uvedeny v tabulce 15.

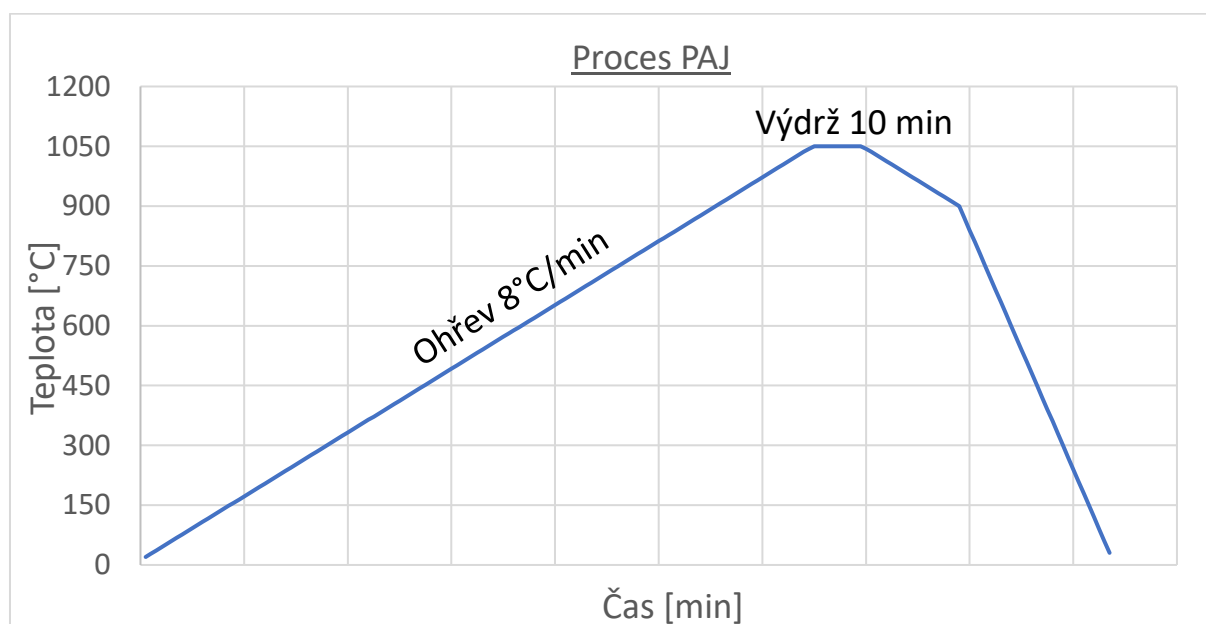
Tabulka 15: Parametry galvanického niklování.

	Médium	Množství média [g/l]	čas [min]	proudová hustota [A/dm ²]	teplota [°C]
Nickel strike	chlorid nikelnatý	55-75	4	0,98±0,04	okolní
Niklování	chlorid nikelnatý	80-90	25	0,71±0,04	40-45

Pro tepelné zatížení vzorků, které se používá pro pájení niklovou pájkou AMS4777, byl použit proces PAJ, jehož parametry jsou uvedeny v tabulce 16 a znázorněny na obrázku 46. Pro vzorky užití v 1. experimentální části nebyla použita pájka. Tento proces byl použit pouze z důvodu simulace tepelného zatížení při procesu pájení.

Tabulka 16: Parametry procesu PAJ.

Proces	Cílová teplota [°C]	Délka procesu	Atmosféra
Ohřev	1050±14	8 °C/min	6,65 x 10 ⁻¹ mbar nebo lepší
Výdrž	1050±14	10 min	6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Chlazení	900±14	Samovolný pokles	6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Chlazení	20	Ventilátorem	Argon 99,995 % (rosný bod min. -51 °C)



Obrázek 46: Proces tepelného zpracování PAJ.

V druhém experimentu, při které byla tvořena pájená sestava, byla použita metoda tvrdého pájení s pájkou tvořenou niklovou slitinou o chemickém složení uvedeném v tabulce 17, teplotě solidu 971 °C a likvidu 999 °C. Před tepelným cyklem byl do koutu pájeného spoje mezi plechy nanесena tenká vrstva pájecí slitiny ve formě pasty. Standartní proces nanášení ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o. se provádí pomocí ručního dávkovače. Následně byl vzorek vložen do vakuové pece Schmetz - 210/H/2RV, kde proběhlo samotné pájení.

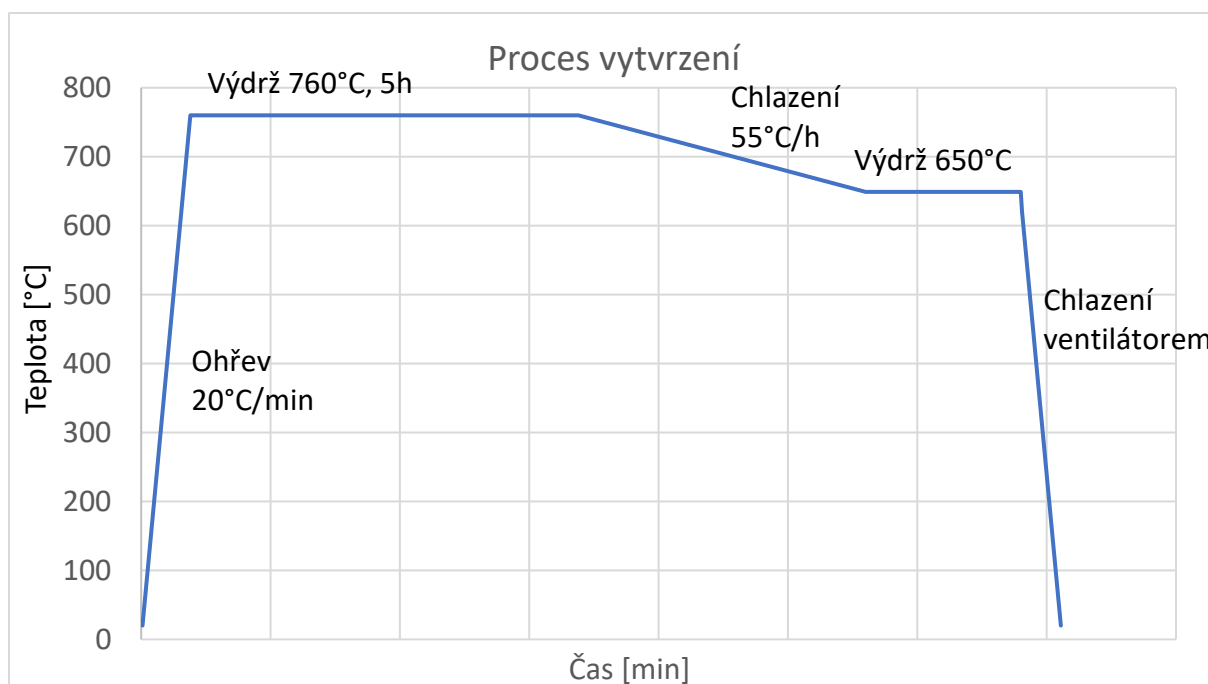
Tabulka 17: Chemické složení pájky dle normy AMS4777.

Ni [%]	C [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	B [%]
zbytek	max. 0,06	4,0-5,0	max. 0,02	max. 0,02	6,0-8,0	2,75-3,50
Fe [%]	Co [%]	Ti [%]	Al [%]	Se [%]	Zr [%]	
2,50-3,50	max. 0,10	max. 0,05	max. 0,05	max. 0,005	max 0,05	

V prvním experimentu byla také hodnoceno tepelné zatížení povlaku procesem vytvrzení, které se používá pro vytvrzení materiálu Inconel 718. Parametry tohoto procesu jsou uvedeny v tabulce 18 a jsou znázorněny na obrázku 47.

Tabulka 18: Parametry procesu vytvrzení.

Proces	Cílová teplota [°C]	Délka procesu	Atmosféra	
Ohřev	760±14	20 °C/min	-	6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Výdrž	760±14	5 h	8 h	6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Chlazení	649±14	55 °C/hod		6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Výdrž	649±14	-	--	6,65 x 10 ⁻³ mbar nebo lepší
Chlazení	20	-		Argon (min -51°)



Obrázek 47: Proces tepelného zpracování - vytvrzení.

8.1.4 Experimentální technika hodnocení

Příprava metalografických vzorků

Příprava metalografických vzorků pro metalografickou analýzu, probíhala standartním způsobem. Odběr vzorků byl připraven pomocí rozbrušovací kotoučové pilou Powercut 10. Vzorky byly odmaštěny acetonem, následně zality do kelímků dvousložkovou metakrylátovou pryskyřicí Lecoset 7007 a zalisovány v přetlakovém hrnci. Povrch vzorků byl připraven na leštičce Allied brusnými papíry o zrnitosti 240, 400, 600 a 1200 a leštícími plátny s diamantovou pastou o zrnitosti 3 μ a 1 μ . Metalografické hodnocení bylo provedeno pomocí optického mikroskopu Olympus GX 51. Vzorky hodnocené v naleptaném stavu, byly elektrolyticky leptány pomocí 10% kyseliny šťavelové (Inconel 718 a Inconel 625) nebo $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (Cres 347).

SEM

Pro experimentální část byl použit elektronový rastrovací mikroskop SEM Tescan Vega LMH. Byla hodnocena topografie s použitím detektoru sekundárních elektronů (SE, secondary electrons). Materiálový kontrast byl snímán detektorem zpětně odražených elektronů (BSE, backscattered electrons).

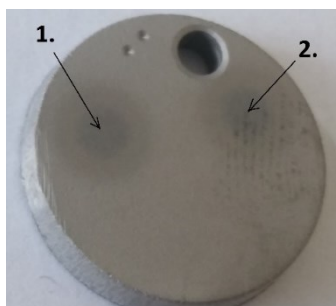
Druhá experimentální část byla hodnocena pomocí SEM na zařízení FEI Quanta FEG 450 a analyzátoru od firmy EDAX. Vzorky byly připraveny z odřezaných částí pájené sestavy

a následně připraveny metalografické vzorky průměru 25 mm. Zalisovány s vodivou hmotou Struers Polyfast s obsahem grafitu, při 180 °C / 6 minut pomocí lisu od firmy Struers. Následně byly vzorky broušeny brusnými papíry a leštěny, přičemž jako finální leštící koloidní suspenze byla s 1 μ m částicemi diamantu od firmy Struers.

Tryskací zkouška

Pro tryskací zkoušku byla použita adaptovaná tryskací minikabina Renfert Basic Classic 70 - 250 μ . Stávající zásobník s pískovací tryskou nahrazen ejektorovou pískovací tryskou. Tryskání pískováním směsí korund mesh 320 na konstantní množství písku (zásobník) probíhající při tlaku 2,5baru. Na povlakovaných a nepovlakovaných etalonech byla měřena hloubka kráterů s využitím 3D konfokálního mikroskopu Alicona InfiniteFocus G3. Pomocí tohoto mikroskopu byly také tvořeny snímky pro měření výšky smáčené plochy pájkou.

Zkouška tryskáním byla provedena vždy 2x na každém vzorku. Na vzorku s vytvořenými krátery (obrázek 48) jsou uvedeny místa měření.



Obrázek 48: Místa měření tryskací zkoušky.

8.2 Experimentální část 1

V této experimentální části byla vytvořena sada 9 vzorků, které byly vyřezány z plechu vodním paprskem. Povrchové vrstvy těchto vzorků byly zkoumány a hodnoceny na vliv různých kombinací materiálů, procesů niklování a tepelného zpracování PAJ bez použití pájky, na interakci s povlakovým materiálem WCx a jeho odolnost proti abrazi. Plán experimentu je uveden v tabulce 19.

Tabulka 19: Plán 1. experimentální části.

Č. vzorku	Materiál	Povlak WCx	Povlak Ni	TZ
1	718	/	/	/
2	347	Ano	/	PAJ
3	347	Ano	Ano	/
4	347	Ano	Ano	PAJ
5	625	Ano	/	PAJ
6	625	Ano	/	/
7	718	Ano	/	/
8	718	Ano	/	PAJ
9	718	Ano	/	PAJ + vytvrzení

Experimentální část 1 se zabývá hodnocením pomocí SEM, metalografie a tryskání. Hodnocení bylo provedeno pro první přiblížení abrazivzdorného účinku WCx povlaku a vlivu tepelného cyklu na povlak. Pomocí SEM byla hodnocena topografie a materiálový kontrast. Následně bylo provedeno metalografické hodnocení, kterým bylo vizuálně prověřeno rozhraní mezi vytvořenou vrstvou povlaku a základního materiálu. Při poslední zkoušce byly vzorky testovány tryskáním, podle kterého bylo možné průkazně provést zhodnocení vlivu na otěruvzdornost povlaku.

8.2.1 Hodnocení povrchu

Pomocí elektronového mikroskopu SEM s použitím detektorů SE a BSE, byla vizuálně hodnocena topografie a materiálový kontrast povlaku WC a galvanicky naneseného niklu. Na všech vzorcích, které byly pozorovány, nebyly patrné zásadní rozdíly vlivu tepelného cyklu, ve

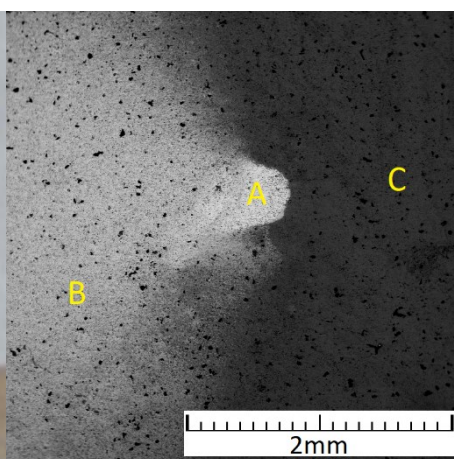
smyslu tvorby prasklin či trhlin v povlaku. Ke znázornění byly vybrány 2 vzorky, přesněji vzorek 2 a 3, na kterých lze pozorovat vliv tepelného zatížení na povrchovou vrstvu.

Vzorek 2 byl vytvořen z materiálu Cres 347, na který byl nanesen povlak WCx a následně tepelně zpracován procesem PAJ. Pomocí SEM byla hodnocena topografie vzorku (obrázek 51 až 53) a materiálový kontrast (obrázek 54 až 56).

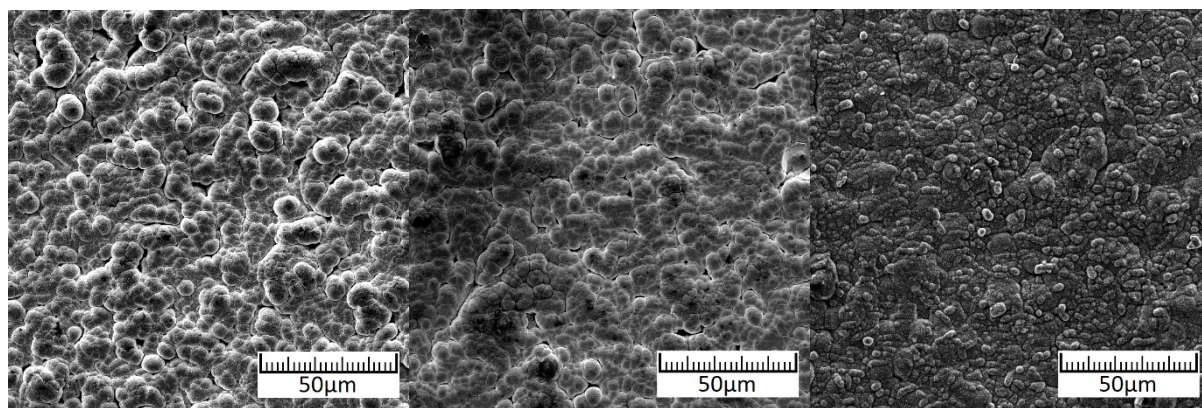
Vzorek 3, na kterém byl vytvořen povlak WCx, byl následně galvanicky poniklován a oproti vzorku 2 byl tepelně nezatížen. Při niklování byla použita spona, která stínila část povrchu před niklováním. Jak je znázorněno na obrázku 49 a 50. Vzorek byl uchycen sponou pro galvanické niklování v bodě A. V bodě B, byla plocha ve stínu, byla teda pouze částečně zasažena. A v bodě C byl vzorek plně poniklován.



Obrázek 49: Vzorek 3 - znázornění niklové vrstvy



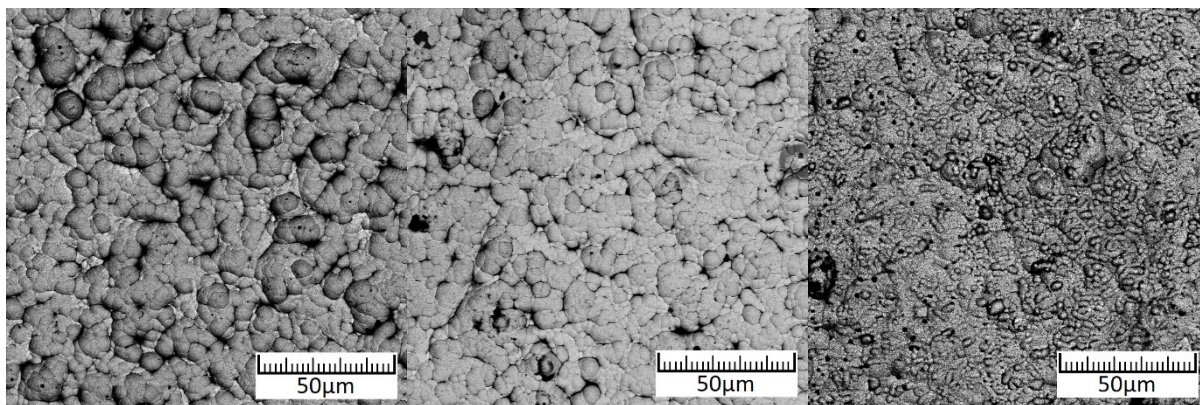
Obrázek 50: Vzorek 3 - znázornění niklové vrstvy - mód BSE



Obrázek 51: Vzorek 2 - mód SE

Obrázek 52: Vzorek 3A - mód SE

Obrázek 53: Vzorek 3C - mód SE



**Obrázek 54: Vzorek 2 –
mód BSE**

**Obrázek 55: Vzorek 3A
– mód BSE**

**Obrázek 56: Vzorek 3C
– mód BSE**

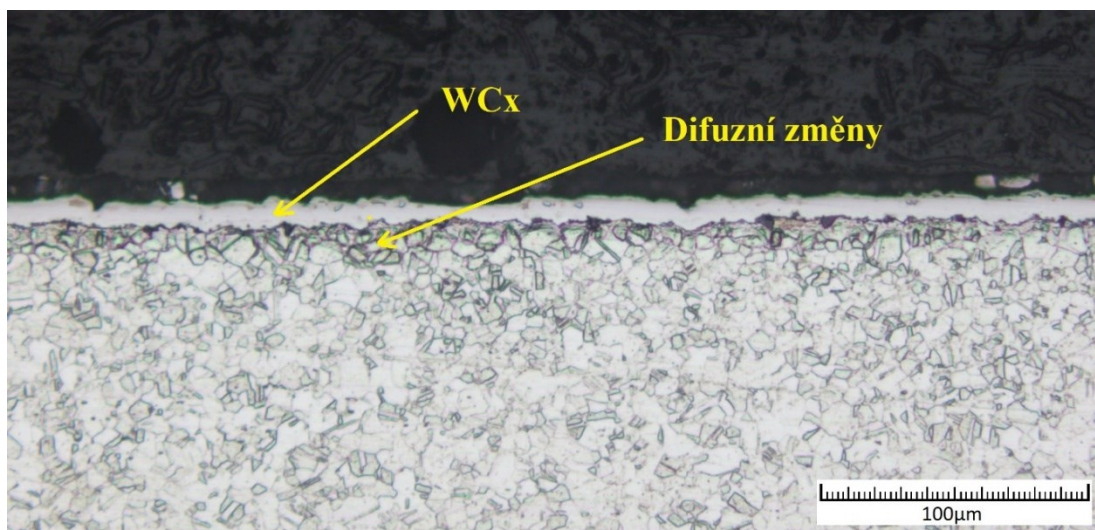
Z uvedených příkladů srovnání vzorků 2 a 3A není zřetelný výrazný rozdíl v morfologii. Na povrchu jsou zřetelné četné výstupky a dutiny. Materiálový kontrast může naznačovat, že při procesu tepelného zpracování dochází k mírné oxidaci nebo výskytu lehčích prvků na povrchu, což může být způsobeno difuzí mezi WCx a základním materiálem. Tyto rozdílné parametry jsou v další části práce hodnoceny tryskací zkouškou. Vzorek 3C byl plně galvanicky poniklován. V porovnání s předchozími vzorky, lze spatřit výrazný rozdíl v morfologii i v chemickém kontrastu. Niklová vrstva se jeví jako tmavší a znázorňuje lehčí prvek než Wolfram.

8.2.2 Metalografická analýza povrchových vrstev

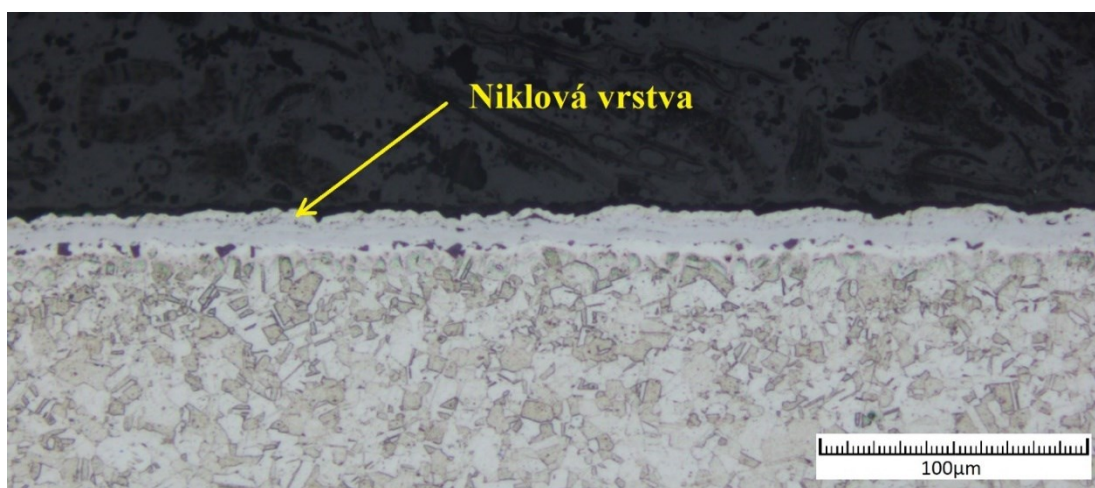
Ke znázornění povrchových vrstev pro metalografickou analýzu byl vybrán vzorek 4, který byl vytvořen z materiálu Cres 347. Na povrch materiálu byl nanesen povlak WCx, který lze spatřit na obrázku 57 a následně část povrchu galvanicky poniklována (obrázek 58).

Na metalografických snímcích lze vidět, že vzniklé povlaky kopírují tvar podkladu. Tím vznikají na povrchové vrstvě WCx četné výstupky a dutiny. Ty mohou mít výrazný vliv na abrazivzdorné vlastnosti z důvodu vzniku míst s koncentrací napětí. Z toho lze usuzovat, že původní drsnost povrchu základního materiálu může mít vliv na výsledné abrazivzdorné vlastnosti. Mezi povlakem WCx a základním materiálem lze vidět strukturní změny, které jsou pravděpodobně tvořeny difuzí prvků z povlaku WCx, při tepelném procesu PAJ.

Na rozhraní těchto dvou vrstev lze také pozorovat dutiny, které tvoří nespojistosti mezi vrstvami. Ty mohou při následném mechanickém zatížení snižovat pevnostní charakteristiky povlaku, který může mít tendenci k odlamování od základního materiálu.



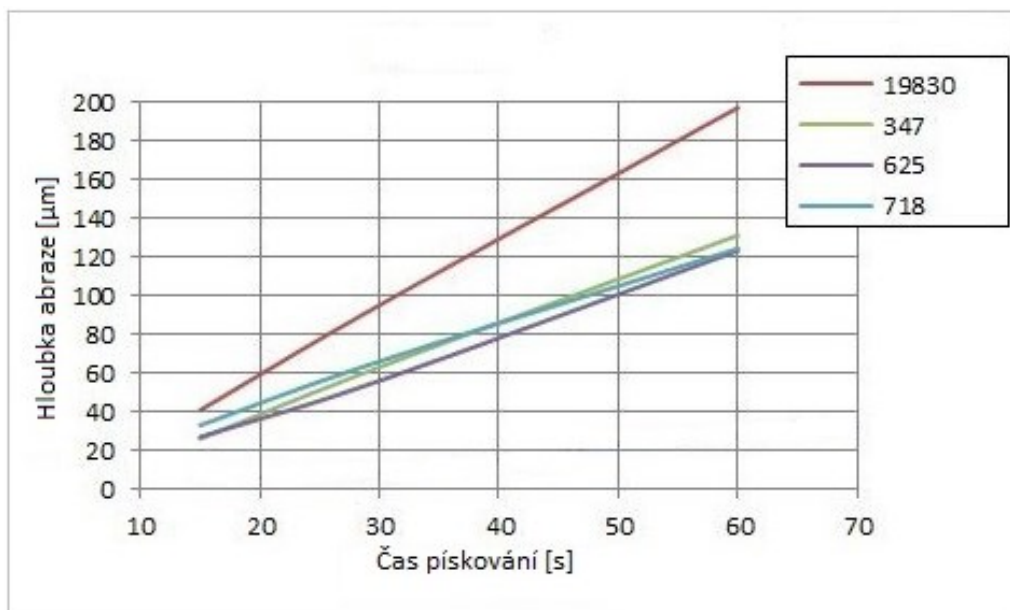
Obrázek 57: Vzorek 4 – metalografická analýza povrchu



Obrázek 58: Vzorek 4 – metalografická analýza povrchu

8.2.3 Tryskací zkouška

Zkouška tryskáním byla provedena na všech vzorcích pro 1. experimentální část práce kromě vzorku 4, který byl podroben metalografické analýze. Jako etalon byl použit materiál ČSN19830. Vzorek 1 byl vytvořen za účelem porovnání abrazivzdorné odolnosti s povlakovaným materiálem Inconel 718. Pro ostatní materiály nebyly vzorky bez povlaku zkoušeny. Důvodem byla již vyhodnocená zkouška, která byla provedena před zpracováním této práce (obrázek 61). Na tomto obrázku můžeme vidět, že všechny ze tří experimentálních materiálů vykazují podobné hodnoty abrazivzdorné odolnosti. Křivka času pískování byla pro každý materiál vytvořena ze 3 měření hloubky abraze v čase 15 s, 30 s a 60 s tryskání.



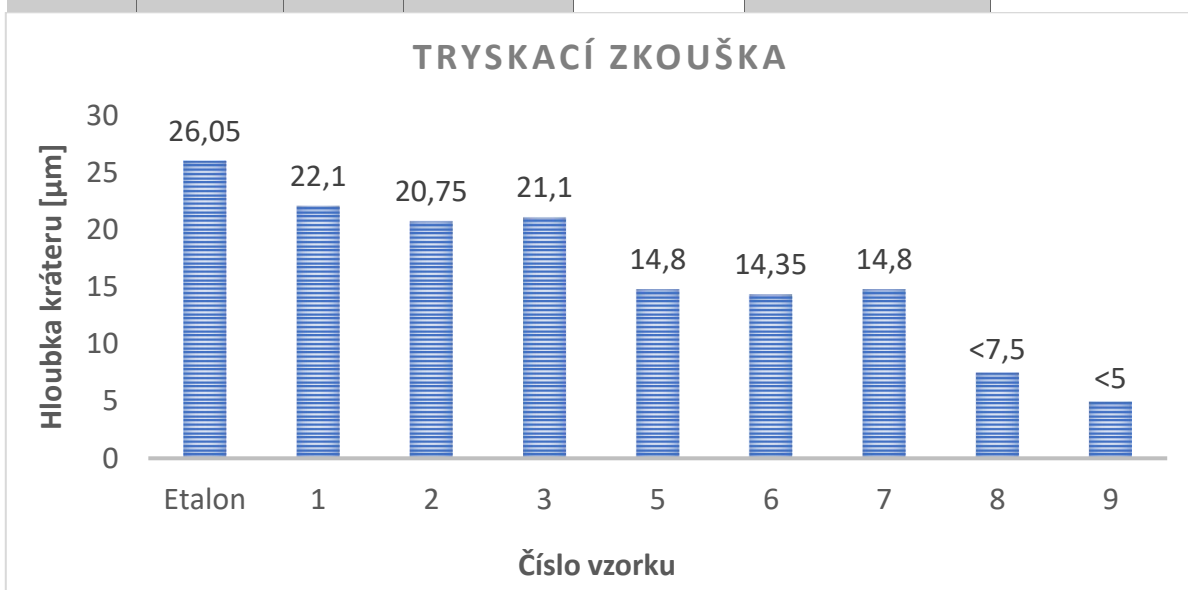
Obrázek 59: Tryskací zkouška základních materiálů Inconel 718, Inconel 625 a Cres 347.

Výsledky tryskacích zkoušek byly zaznamenány po vyprázdnění zásobníku s tryskacím médiem, odpovídající přibližnému času expozice 10 s. Vzorky byly hodnoceny na dvou místech na každém vzorku s WCx povlakem jsou uvedeny v tabulce 20. V této tabulce je uvedena hloubka vzniklého kráteru po zkoušce tryskáním a maximální hloubka lokálních kráterů. Hodnoty hloubky kráterů jsou následně uvedeny v grafu na obrázku 60. Hodnoty maximální hloubky, které jsou uvedeny v poslední sloupci tabulky 20, byly měřeny na vzorcích, které byly velice málo porušeny, jedná se o vzorky 8 a 9, jejichž hloubka vzniklého kráteru dosahovala méně jak 5 μm. Na těchto vzorcích vznikly lokální místa, které byly vytryskány více. Tyto místa korespondují s hodnotami maximální hloubky.

Tabulka 20: Výsledné hodnoty tryskací zkoušky

Č. vzorku	Materiál	Povlak		Kráter		
		WCx 10,2 μm	TZ	hloubka [μm]	Průměrné hodnoty hloubky [μm]	Max. hloubka [μm]
Etalon	ČSN 19830	Ne	Ne	28,4	26,05	/
				23,7		/
1	718	Ne	Ne	22,1	22,1	/
2	347	Ano	PAJ	21,4	20,75	/
				20,1		/
3	347	Ano	Ne	17,3	21,1	/
				24,9		/
5	625	Ano	PAJ	11,8	14,8	/

				17,8		/
6	625	Ano	Ne	15,2	14,35	/
				13,5		/
7	718	Ano	Ne	12,9	14,8	/
				16,7		/
8	718	Ano	PAJ	10	<7,5	17
				<5		17
9	718	Ano	PAJ + vytvrzení	<5	<5	15
				<5		18



Obrázek 60: Graficky znázorněné hodnoty tryskací zkoušky

Z porovnání výsledků vzniklé hloubky kráteru vzorku 1 a 7 lze usuzovat, že povrchová vrstva WCx výrazně zvyšuje odolnost proti opotřebení. Na vzorek 1, na kterém nebyla vytvořena vrstva WCx, vznikl kráter o hloubce 22,1 μm, zatímco na vzorku 7, na kterém byl povlak vytvořen, dosahovala průměrná hloubka kráteru pouze 14,8 μm. Jedná se tak o 33 % navýšení odolnosti proti abrazi.

Při srovnání výsledků u vzorků 2 a 3, vytvořených z materiálu Cres 347, kde vzorek 2 byl tepelně zpracován, zatímco vzorek 3 tímto tepelným zpracováním neprošel, lze usuzovat, že daným tepelným zpracováním nebyla výrazně ovlivněna struktura WCx povlaku. Hloubka kráteru na vzorku 2 dosahovala průměrné hodnoty 20,75 μm, zatímco na vzorku 3 byl vytvořen kráter o průměrné hloubce 21,1 μm.

Neutrální efekt tepelného zpracování na abrazivzdornost se také projevil u materiálu Inconel 625, a to vzorcích 5 a 6, kde vzorek 5 prošel tepelným zpracováním PAJ a vzorek 6

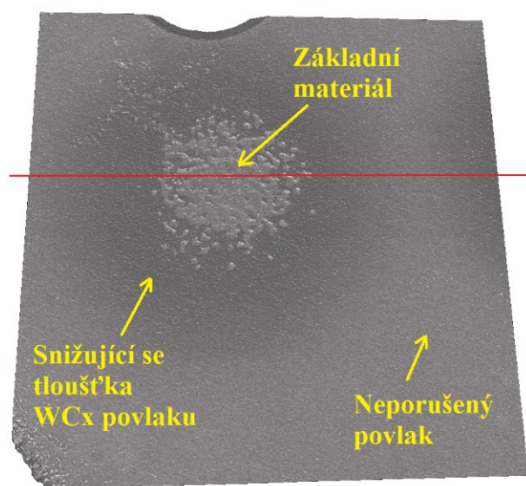
nikoli. Hloubka krátera na vzorku 5 dosahovala průměrné hodnoty $14,8\mu\text{m}$ a u vzorku 6 $14,35\mu\text{m}$.

U materiálu Inconel 718 byly dosaženy podstatně odlišné výsledky, které lze hodnotit jako pozitivní. Zde byly porovnány výsledky vzorků 7, 8 a 9. Vzorek 7 nebyl tepelně zpracován, vzorek 8 prošel tepelným zpracováním PAJ a vzorek 9 byl vystaven tepelnému zpracování PAJ a následně vytvrzen. Hloubka krátera na vzorku 7 dosahovala průměrné hodnoty $14,8\mu\text{m}$. U vzorku 8, $<7,5\mu\text{m}$ s maximální hloubkou lokálních dutin $17\mu\text{m}$, a hloubka krátera u vzorku 9 dosahovala $<5\mu\text{m}$, s lokálními dutinami do maximální hloubky $18\mu\text{m}$. Tento nárůst odolnosti proti abrazi lze pravděpodobně přičíst vytvrzení základní matrice materiálu Inconel 718.

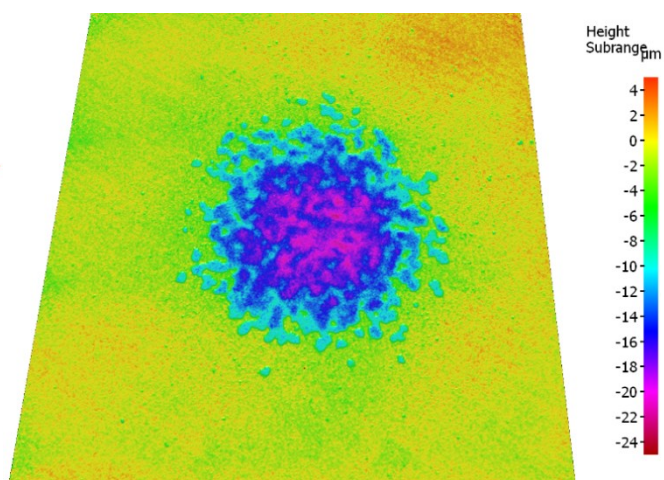
Pro znázornění vzniklého krátera tryskáním byl vybrán vzorek 5 a 8. Ilustrace je uvedena na obrázcích 61 až 65.

Na obrázku 61 lze vidět vytryskaný WCx povlak, který lemuje tmavý stín. Ten značí postupný úbytek tloušťky povlaku. Tyto vrstevnice byly měřeny podél červené linie znázorněné na obrázku 61. Výsledky měření jsou znázorněny v diagramu na obrázku 63.

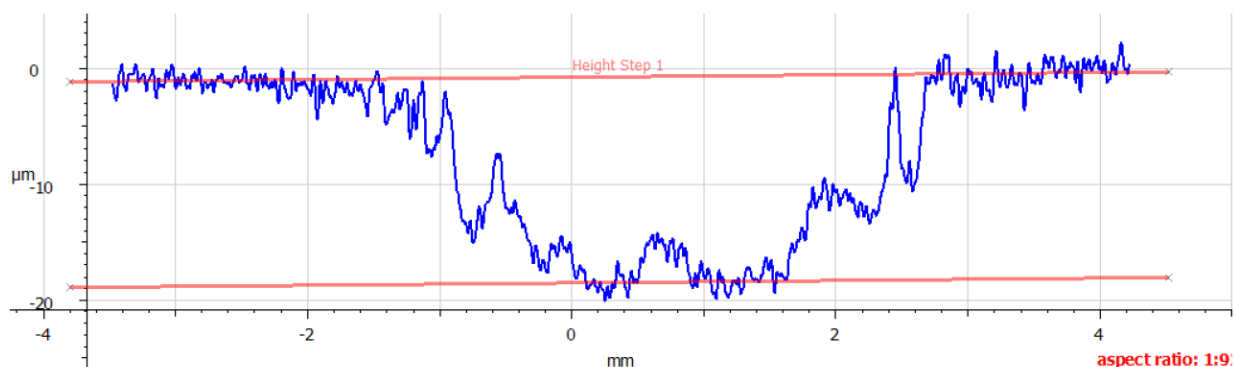
Z výsledných snímků a diagramu lze poznamenat, že povrch neporušeného povlaku WCx je relativně nerovný v rozsahu několika μm , s výskytem četných povrchových nerovností jako jsou dutiny nebo výstupky. Původní nerovnosti povrchu mohou mít důležitý vliv na tvorbu krátera, jelikož mohou tvořit místa s koncentrací napětí. Z křivky na obrázku 63, která značí vrstevnice v kráteru, lze uvažovat, že původní dutiny v povlaku mohly být více vytryskané, a naopak původní výstupky méně. Výsledný povrch krátera se tak jeví jako relativně drsný.



Obrázek 61: Povrch vzorku 5 po zkoušce tryskáním.

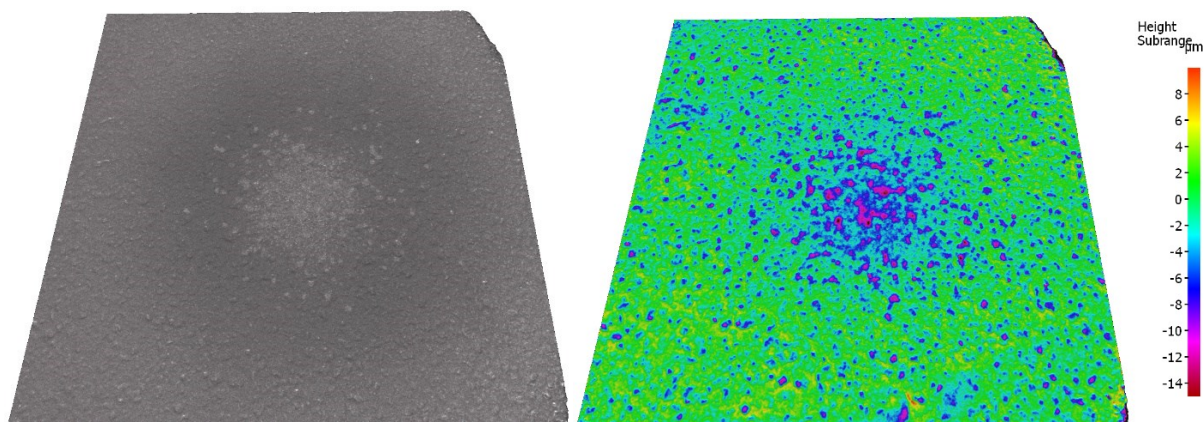


Obrázek 62: Povrch vzorku 5 po zkoušce tryskáním s barevným kontrastem.



Obrázek 63: Diagram drsnosti a hloubky kráteru na vzorku 5.

Výše popsaný efekt je znázorněn také na obrázcích 64 a 65, na kterých je znázorněn vzniklý kráter na vzorku 8. Abrazivzdornost takto zpracovaného vzorku je oproti vzorku 5 vyšší, na povrchu však lze spatřit lokální místa, kde je povrch porušen až do hloubky $17\mu\text{m}$. V těchto místech se pravděpodobně už na počátku objevovala místa s vytvořenými dutinami, které byly následně vytryskány. Vliv drsnosti povrchu na účinek abraze by nicméně musel být předmětem dalšího zkoumání.



Obrázek 64: Povrch vzorku 8 po zkoušce tryskáním.

Obrázek 65: Povrch vzorku 8 po zkoušce tryskáním s barevným kontrastem.

8.3 Experimentální část 2

Pro druhou část testů bylo použito 5 vzorků, které byly vyřezány z plechu vodním paprskem. U těchto experimentů bylo sledováno chování procesu pájení na sestavě dvou plechů (obrázek 66 a 67), při různých kombinacích materiálu s povlakem WCx a použitých procesů niklování a pájení. Při hodnocení byla použita analýza pomocí metalografie, SEM a EDX.



Obrázek 66: Experimentální sestava – horní strana

Obrázek 67: Experimentální sestava – spodní strana.

Vzorky z plechu byly zpracovány podle plánu experimentu (tab. 21). Po vytvoření povlaků byly vloženy do předem vyřezané díry v protilehlém plechu a bodově přichyceny. Následně byla celá sestava zapájena. Vzorek 13 byl poniklován po přichycení k protějším plechu, byla tedy poniklována celá sestava.

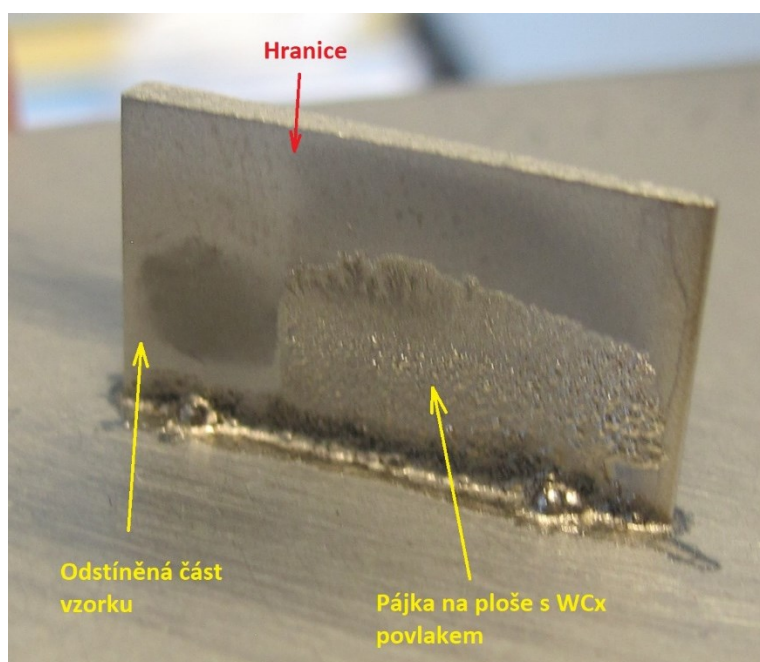
Niklový povlak se standartně používá pro pájené spoje u materiálu Inconel 718 k vytvoření bariéry proti oxidaci prvků Ti a Al, a k docílení lepší smáčivosti povrchu základního materiálu. Galvanické niklování bylo provedeno z důvodu zkoumání vlivu smáčivosti pájky na niklové vrstvě a WCx povlaku.

Tabulka 21: Plán 2. experimentální části.

Č. vzorku		Materiál	Povlak WCx	Niklování	TZ	Pájený protikus
10	10/1	347	Ano	Ano	PAJ	347
	102		Ne			
11	11/1	347	Ano	/	PAJ	347

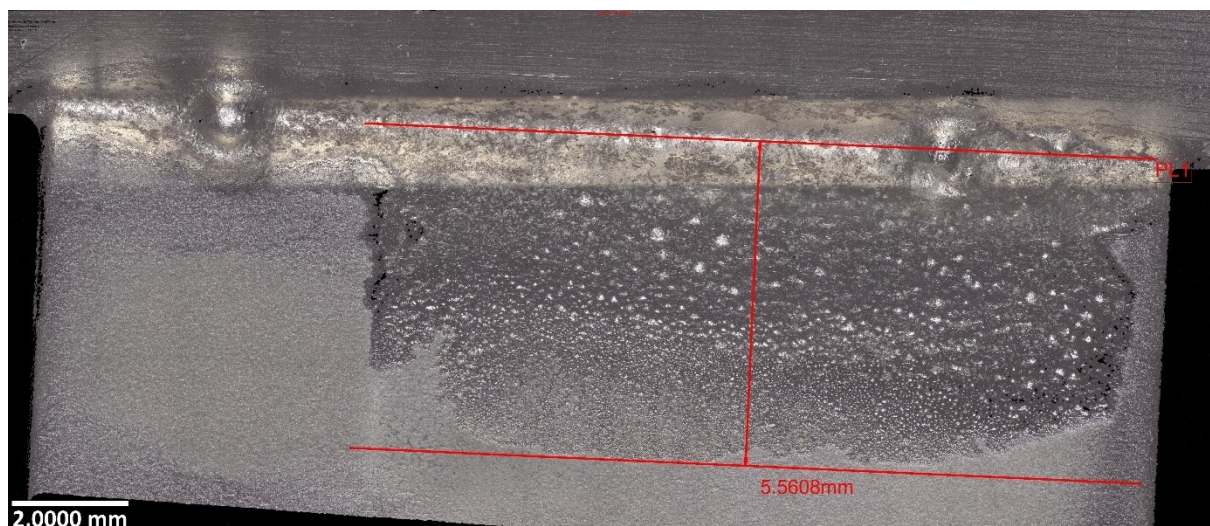
	11/2		Ne			
12	12/1	718	Ano	/	PAJ	347
	12/2		Ne			
13	13/1	718	Ano	Ano	PAJ	718, niklování
	13/2		Ne			
14	14/1	718	Ano	/	PAJ	718
	14/2		Ne			

Při tvoření povlaku WCx, byly pro uchycení vzorků do PVD zařízení použity spony, které část plechu odstínily. Na těchto plochách nebyl nanesen povlak WCx, jak je znázorněno na obrázku 68. Tento vzorek je ilustrován již ve stavu po procesu pájení, a to z důvodu horšího rozeznání povrchu s WCx a základního materiálu. Hranice je rozeznatelná podle rozdílu ve smáčivosti ploch, kde část vzorku s WCx, byla podstatně lépe smáčivá než základní materiál.

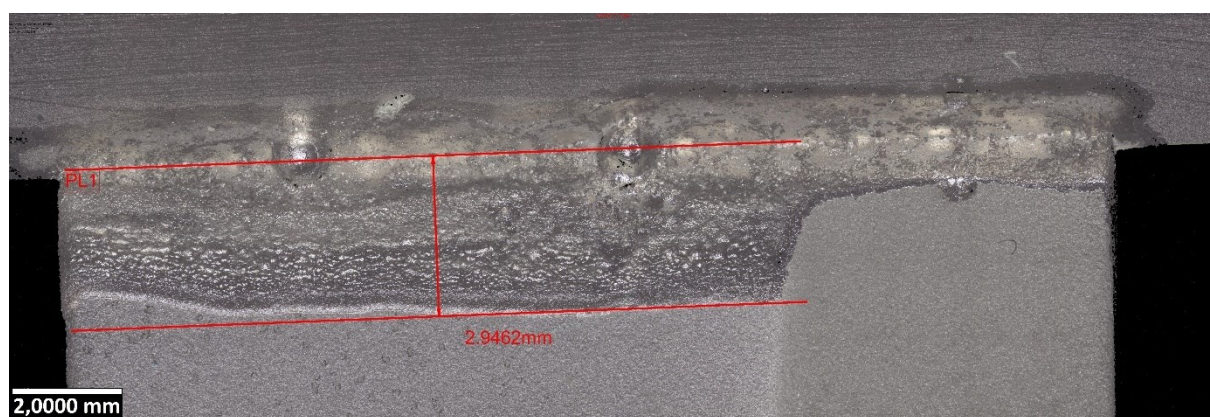


Obrázek 68: Znárodnění místa povlaku WCx na lopatce.

Výsledným hodnocením smáčivosti materiálů byla naměřená výška smáčené plochy na obou stranách vzorku. Ilustrace měřené plochy vzorků 10 a 11 je uvedena na obrázku 69 a 70. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 22.



Obrázek 69: Vzorek 10 - měření výšky smáčené plochy.



Obrázek 70: Vzorek 11 - měření výšky smáčené plochy.

Tabulka 22: Výška smáčené plochy pájkou.

Č. vzorku	Výška smáčení plochy [mm]		Povlak
10	5,76	5,56	WCx + Ni
11	2,95	3,62	WCx
12	2,62	2,68	WCx
13	4,45	4,33	WCx + Ni
14	3,07	2,88	WCx

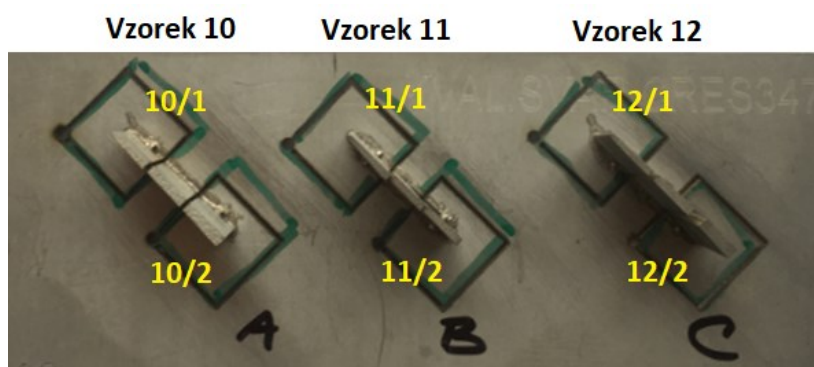
Z hodnot měření vyplývá, že vzorky, na kterých byla pouze WCx vrstva (Vzorek 11, 12, 14) jsou velice dobře smáčitelné v porovnání se výškou smáčené plochy pájených spojů z klasické výroby bez WCx povlaku ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o., kde se tyto hodnoty pohybují okolo 1 mm, jak lze vidět na obrázku 81.

Bylo také hodnoceno porovnání výšky smáčené plochy materiálu Cres 347 (vzorek 10 a 11), Inconel 718 (vzorek 13 a 14), a kombinací pájené sestavy vzorku 12, kde byl povlakovaný plech z materiálu Inconel 718 a protikus z Cres 347. Inconel 718 se obecně hůře pájí oproti Cres 347, a to z důvodu tvorby stabilních oxidů Ti a Al, které jsou hůře smáčitelné, to lze vidět z měření výšky smáčené plochy v porovnání vzorků 10 a 13, které byly niklovány. a vzorků bez niklového povlaku 11 a 14. Vzorek 12, který byl složen ze dvou materiálů dosáhnul výšky smáčené plochy nejnižší v porovnání se vzorkem 11, kde byla sestava tvořena pouze z materiálu Cres 347.

Očekávatelný výsledek galvanicky niklovaných vzorků 10 a 13 ukázal, že niklový povlak podpořil ještě více smáčivost pájky.

8.3.1 Metalografické hodnocení

Vzorky pro metalografickou analýzu byly vyřezány vodním paprskem z experimentální sestavy, jak je znázorněno na obrázku 71 a 72. Pro znázornění byla vybrána sestava se vzorky 10, 11 a 12. Vzorky 10/1, 11/1 a 12/1 byly naneseny povlakem WCx a 10/2, 11/2 a 12/2 jsou bez WCx povlaku. Stejně pravidlo bylo použito i u ostatních vzorků.



Obrázek 71: Vzorky vyřezané z pájené sestavy.

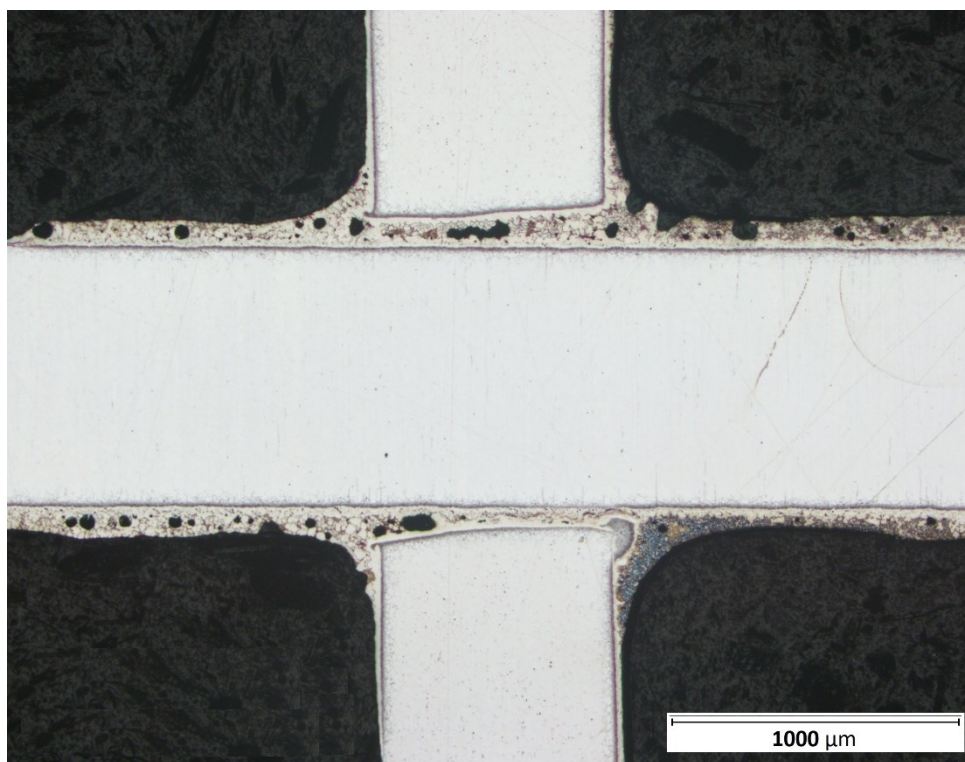


Obrázek 72: Rozřezaný vzorek č. 14.

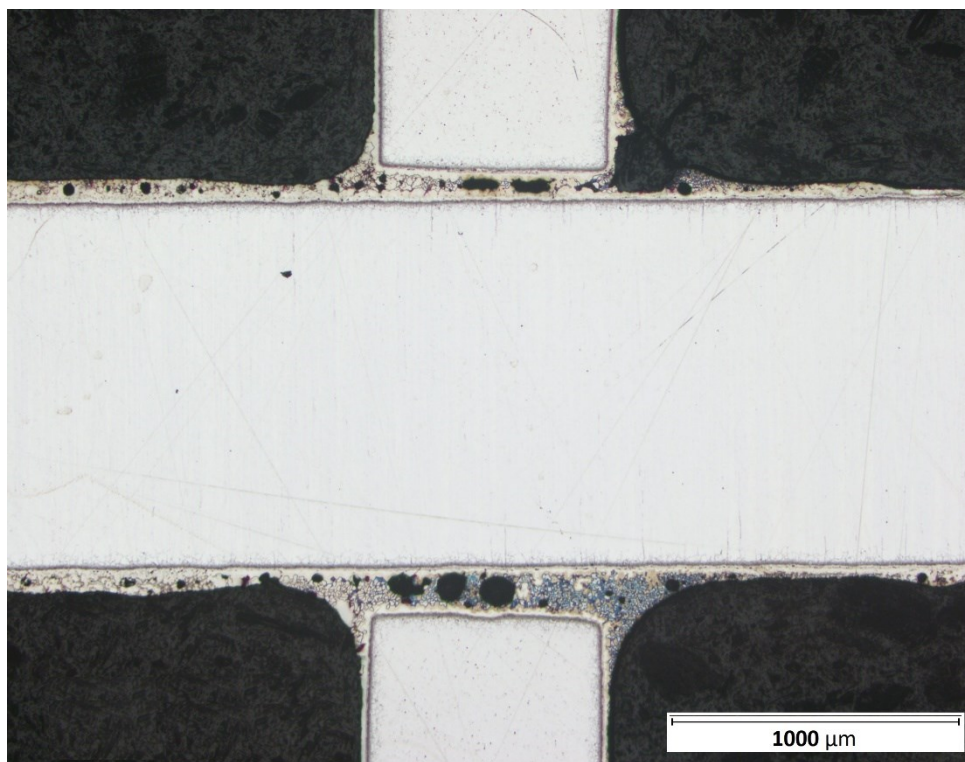
Jak je znázorněno na obrázcích 73-79, kde lze ve vodorovném směru vidět plech s povlakem WCx a ve svislém směru nepovlakovaný protikus, byl zkoumán vliv výšky smáčené plochy WCx povlaku na tvorbu těsného spoje. Při metalografickém hodnocení byly zkoumány všechny vzorky, přičemž každý z nich byl hodnocen stejným výsledkem. Na velice dobře smáčivý povlak WCx, je nanášeno velké množství pájecího kovu. To způsobuje nedostatečně vyplněné mezery v těsných spojih. Vizuálním hodnocením všech vzorků nebyl prokázán vliv niklového povlaku a výšky smáčené plochy na výplň v těsném spoji.

Je důležité podotknout, že těsnost spoje má důležitou roli při pájení, v praxi ve výrobním průmyslu je však náročné vyrobit spoj vždy o stejné geometrii. U všech vzorků se jednalo o šířku spoje v rozsahu 30 – 300 μ m. Pro znázornění lze pozorovat rozdílnou těsnost spoje při porovnání vzorků 10 a 12 a 14 na obrázcích 73 až 78. Ve většině případů jsou části těsnějších mezer, které lze vidět na těchto snímcích, pájkou vyplněny, zatímco rozevřenější části spojů obsahují dutiny způsobené nedostatkem pájecí slitiny společně s přítomnými reakcemi tepelně ovlivněných materiálů. Díky větším kapilárním silám jsou těsnější spoje lépe vyplněny. Vzorek 14, který lze hodnotit jako spoj vyhovující, je znázorněn na obrázku 77 a 78. Tento spoj byl vyroben s těsností o šířce přibližně 30 μ m. Zatímco vzorek 12, uveden na obrázku 75 a 76, byl vyroben s těsností spoje o šířce přibližně 300 μ m, a je plně propustný. Vzorek pájeného spoje z klasické výroby v Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o. je pro srovnání uveden na obrázku 79.

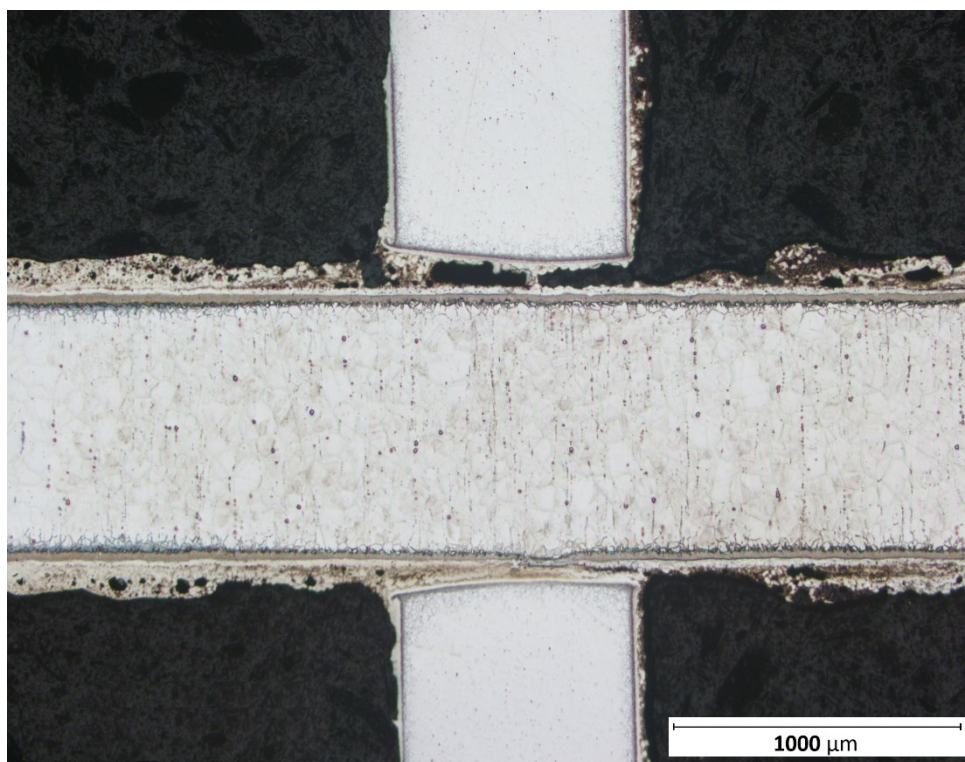
Jak lze vidět, dutiny jsou obsaženy i v pájce, která přiléhá na volný povrch WCx. Ke tvorbě těchto dutin pravděpodobně napomáhají chemické reakce mezi pájkou a povlakem WCx. Tyto necelistvosti by však musely být předmětem dalšího zkoumání.



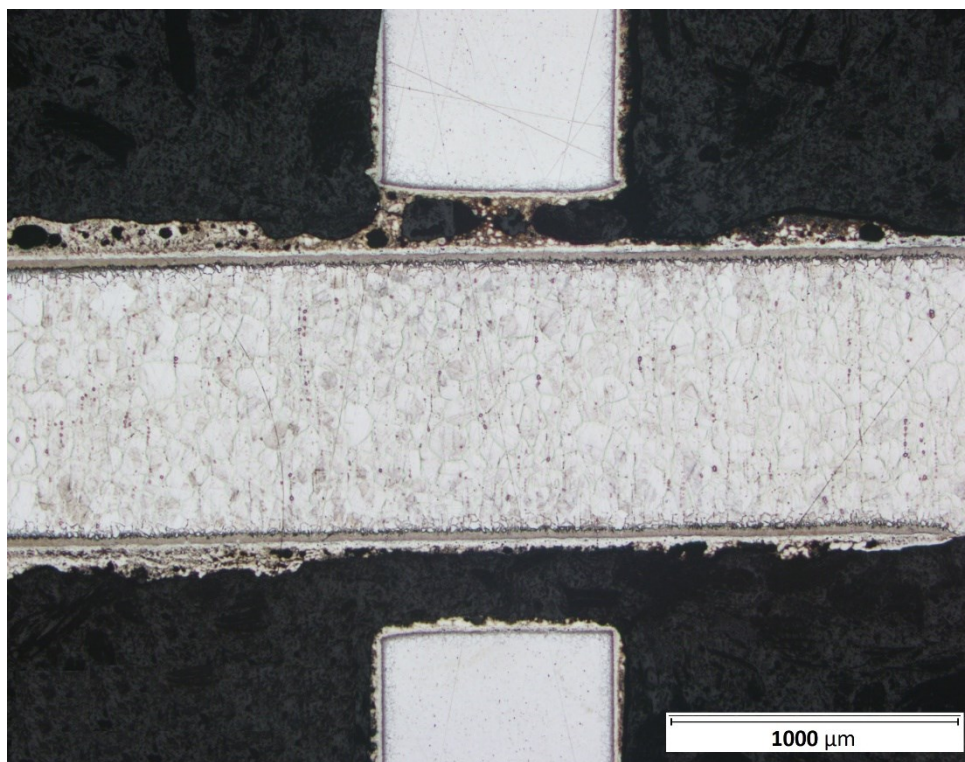
Obrázek 73: Vzorek 10/1 - pájený spoj s WCx povlakem.



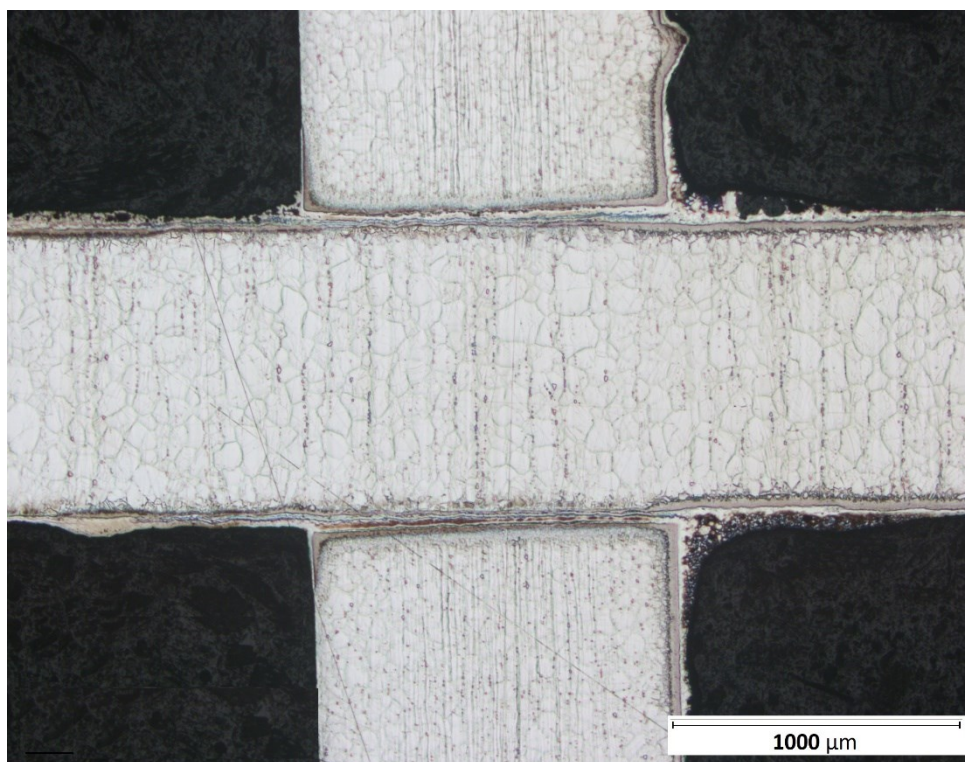
Obrázek 74: Vzorek 10/2 - pájený spoj bez WCx povlaku.



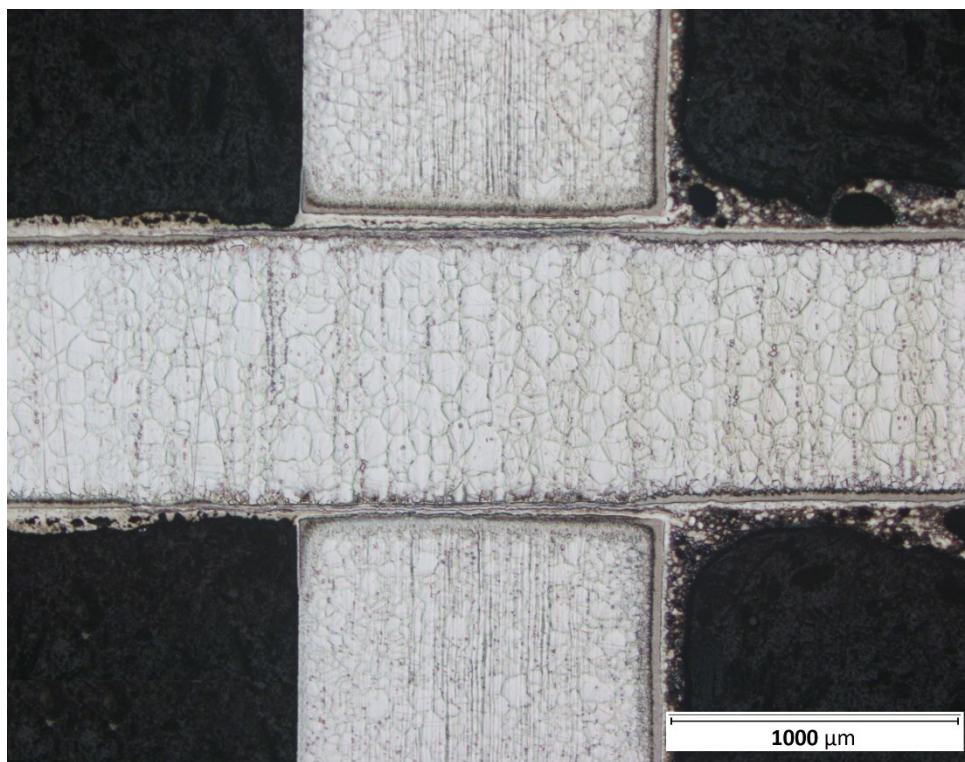
Obrázek 75: Vzorek 12/1 - pájený spoj s WCx povlakem.



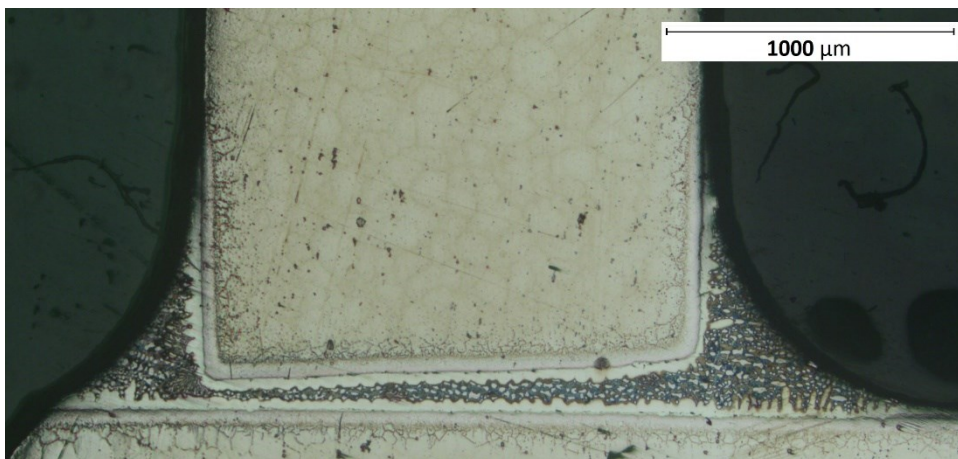
Obrázek 76: Vzorek 12/2 - pájený spoj bez WCx povlaku.



Obrázek 77: Vzorek 14/1 - pájený spoj s WCx povlakem.



Obrázek 78: Vzorek 14/2 - pájený spoj bez WCx povlaku.



Obrázek 79: Vzorek z klasické výroby pájeného spoje. Materiál Inconel 718, pájka dle normy AMS4777.

8.3.2 Hodnocení vlivu pájky na povlak WCx

Při hodnocení pomocí elektronového mikroskopu bylo zkoumáno ovlivnění povlaku WCx pájkou. K tomu bylo použito detektoru BSE, který značí materiálový kontrast. Následně bylo provedeno semikvantitativní měření chemického složení pomocí analýzy EDX.

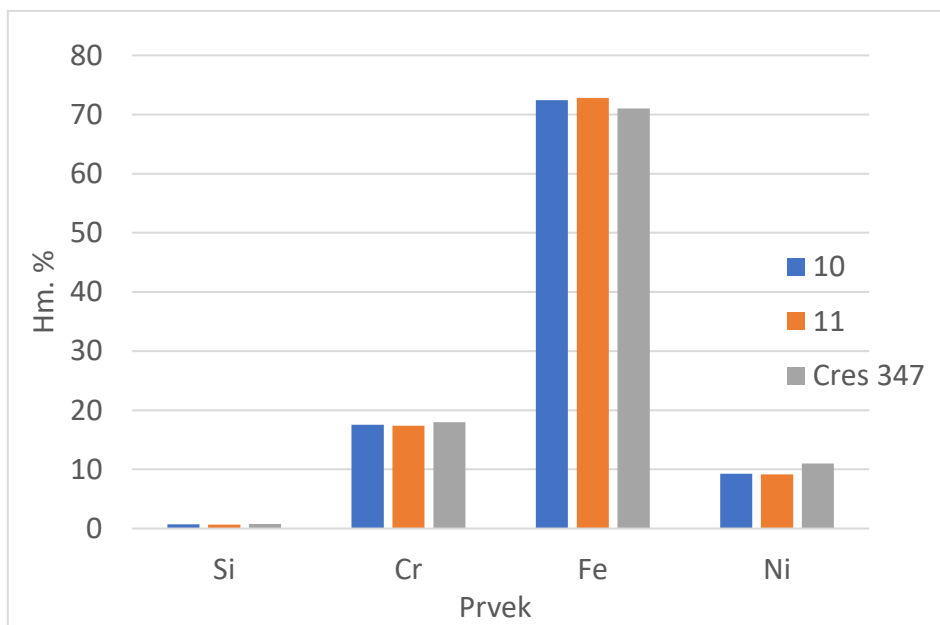
Při EDX byl prověřen základní materiál vzorků, pájky, resp. pájky a povlaku WCx a následně vzniklé složky při procesu pájení. EDX analýza ze své podstaty nekvalitně hodnotí lehké prvky jako je C a B a jiné. Tyto prvky tedy v měření nejsou zahrnuty. Při vyhodnocení prvků Si a W bylo zjištěno, že se peaky těchto dvou prvků překrývají. Tím mohla nastat jejich záměna. Vhodnější k podrobné analýze by byla vlnově disperzní analýza, nicméně i pomocí EDX naměřená spektra kvalitativně odpovídají reálnému chemickému složení, tj. aktivnímu rozpouštění wolframu v pájce.

V první řadě bylo prověřeno chemické složení základního materiálu (oblast 1, obr. 82 až 86), které byly porovnány s průměrným složením základních prvků uvedených v materiálové normě AMS pro materiál Cres 347 (tab. 23) a Inconel 718 (tab. 24). Hodnoty jsou následně graficky znázorněny na obrázku 80 a 81.

Z prověření chemického složení základního materiálu vyplývá, že materiály odpovídají základnímu chemickému složení podle normy AMS. Na vzorcích byl nalezen malý podíl Si, který byl naměřen pravděpodobně z důvodu kontaminace vzorku při operaci broušení.

Tabulka 23: Hm. % prvků z místa měření 1 u vzorků 10 a 11.

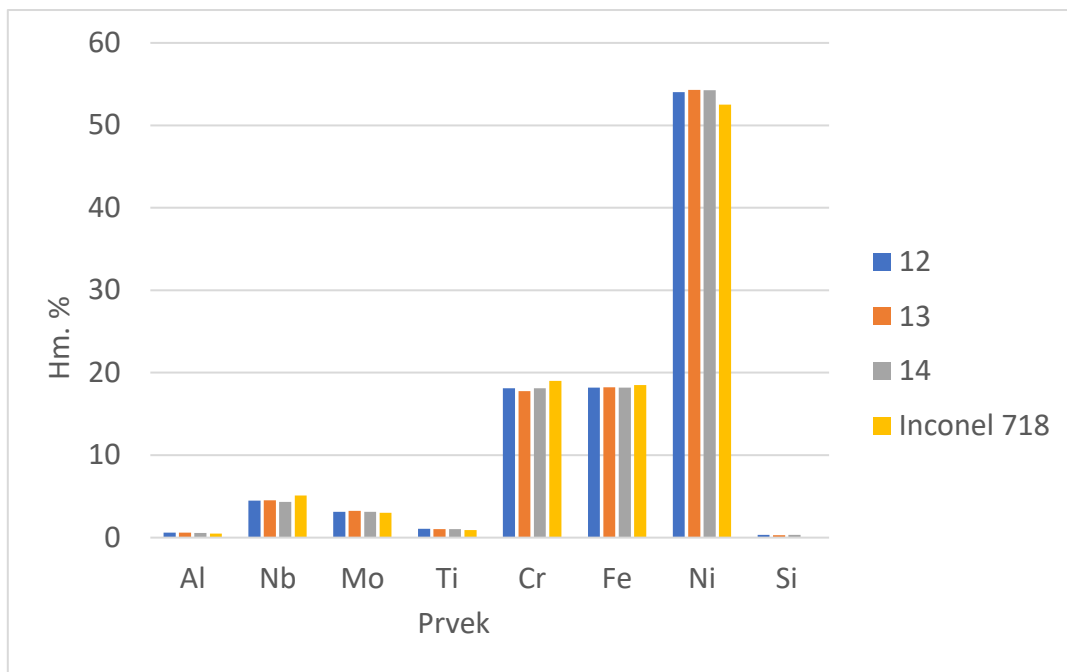
	Č. vzorku				Cres 347 AMS5512
	10		11		hm. %
Prvek	hm. %	at. %	hm. %	at. %	
Si	0,74	1,45	0,65	1,27	0,75
Cr	17,54	18,54	17,38	18,39	18,0
Fe	72,45	71,33	72,79	71,73	71,0
Ni	9,27	8,68	9,18	8,61	11,0



Obrázek 80: Grafické znázornění hodnot z tabulky 22.

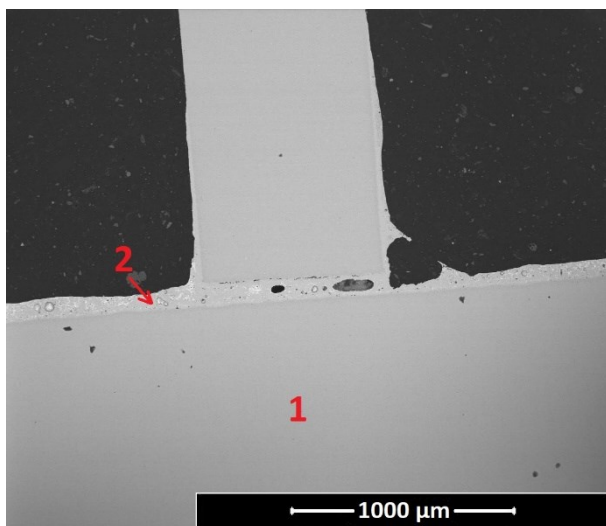
Tabulka 24: Chemické složení základního materiálu vzorků 12, 13 a 14 – oblast 1.

	Č. vzorku						Inconel 718 AMS5662
	12		13		14		hm. %
Prvek	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %	at. %	
Al	0,61	1,29	0,60	1,28	0,57	1,21	0,5
Nb	4,47	2,77	4,54	2,82	4,34	2,7	5,1
Mo	3,12	1,88	3,23	1,94	3,13	1,88	3,0
Ti	1,06	1,28	1,05	1,26	1,02	1,23	0,9
Cr	18,10	20,09	17,75	19,73	18,1	20,09	19
Fe	18,21	18,82	18,24	18,88	18,18	18,79	18,5
Ni	54,02	53,11	54,28	53,43	54,24	53,32	52,5
Si	0,32	0,65	0,31	0,64	0,33	0,69	/

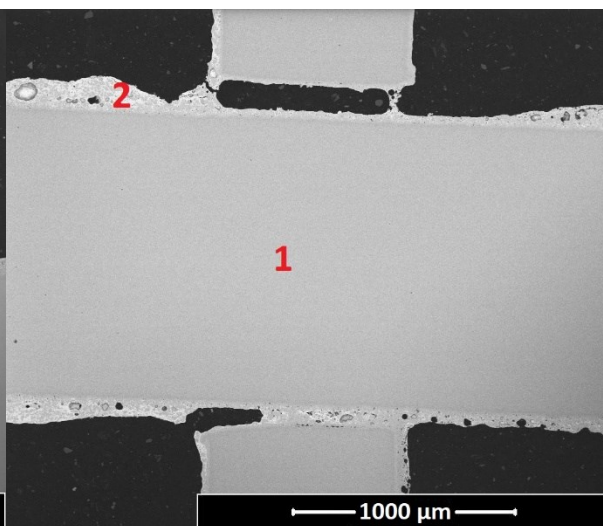


Obrázek 81: Grafické znázornění hodnot z tabulky 23.

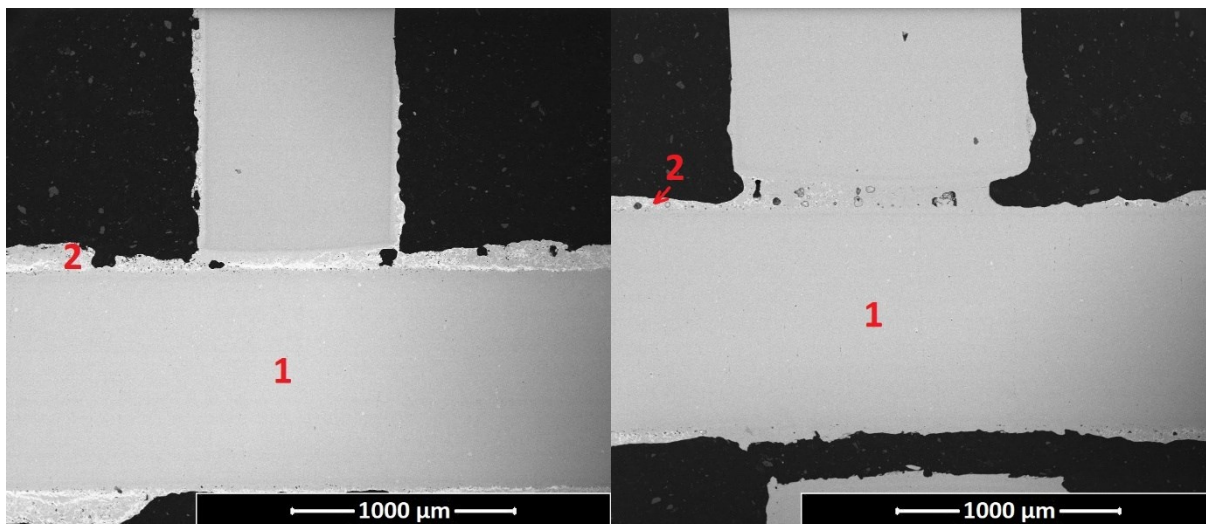
Chemické složení bylo následně měřeno na místech, kde pájka smáčela povrch plechu s WCx povlakem. Snímky s označenými místy měření jsou uvedeny na obrázcích 82 až 86 (oblast 2). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 25 a graficky znázorněné na obrázku 87.



Obrázek 82: Vzorek 10.

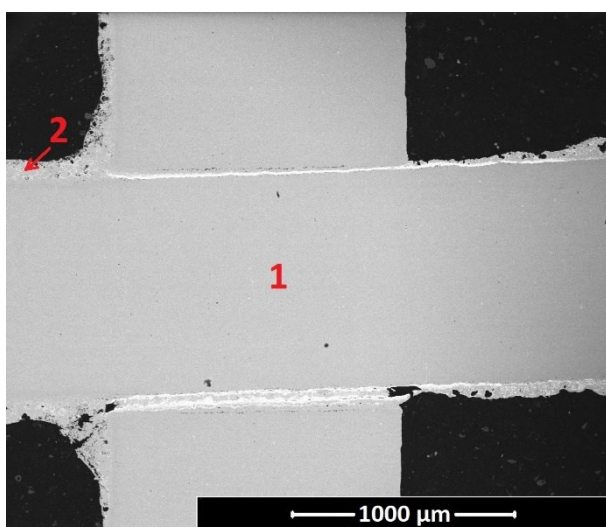


Obrázek 83: Vzorek 11.



Obrázek 84: Vzorek 12

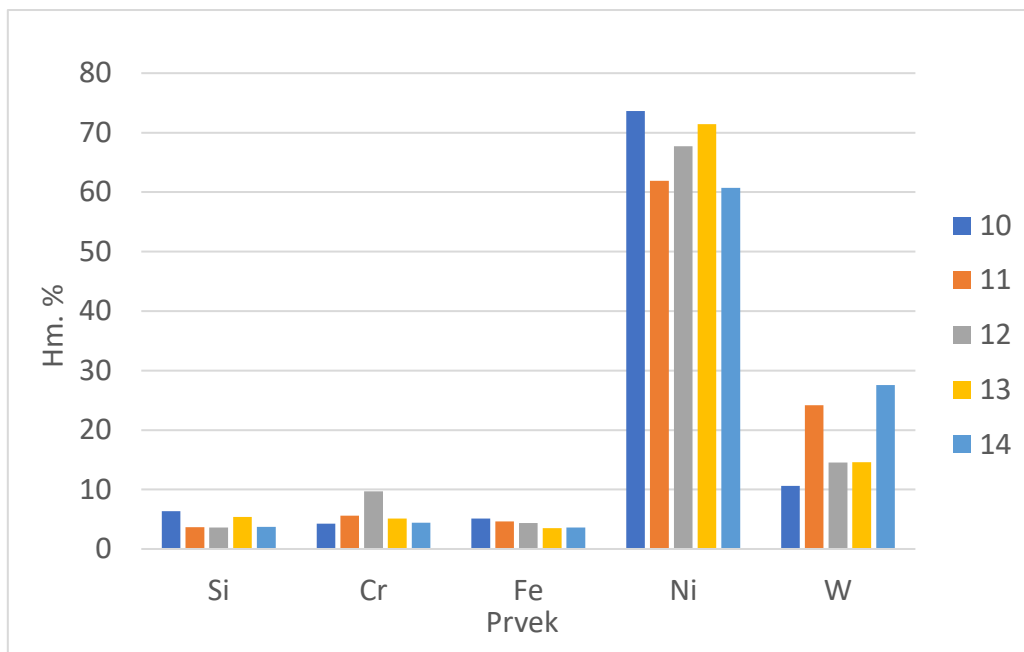
Obrázek 85: Vzorek 13



Obrázek 86: vzorek 14

Tabulka 25: Chemické složení v oblastech 2.

Prvek	Č. vzorku									
	10		11		12		13		14	
	hm, %	at. %	hm, %	at. %	hm, %	at. %	hm, %	at. %	hm, %	at. %
Si	6,36	13,22	3,67	8,67	3,62	7,91	5,38	14,79	3,71	9,00
Cr	4,25	4,77	5,59	7,14	9,70	11,47	5,13	5,78	4,44	5,83
Fe	5,14	5,38	4,62	5,49	4,39	4,84	3,48	3,64	3,61	4,41
Ni	73,63	73,25	61,93	69,98	67,72	70,91	71,42	71,15	60,71	70,54
W	10,62	3,37	24,19	8,73	14,56	4,87	14,58	4,64	27,54	10,22



Obrázek 87: grafické znázornění hodnot z tabulky 24.

Z uvedených hodnot a snímků vyplývá, že při pájení proběhly reakce pájky s povlakem WCx. Původní tloušťka povlaku WCx byla 10,2 μm ; měření EDX v oblastech 2 proběhlo ve vzdálenost vždy větších než 10,2 μm a přesto byl wolfram detekován.

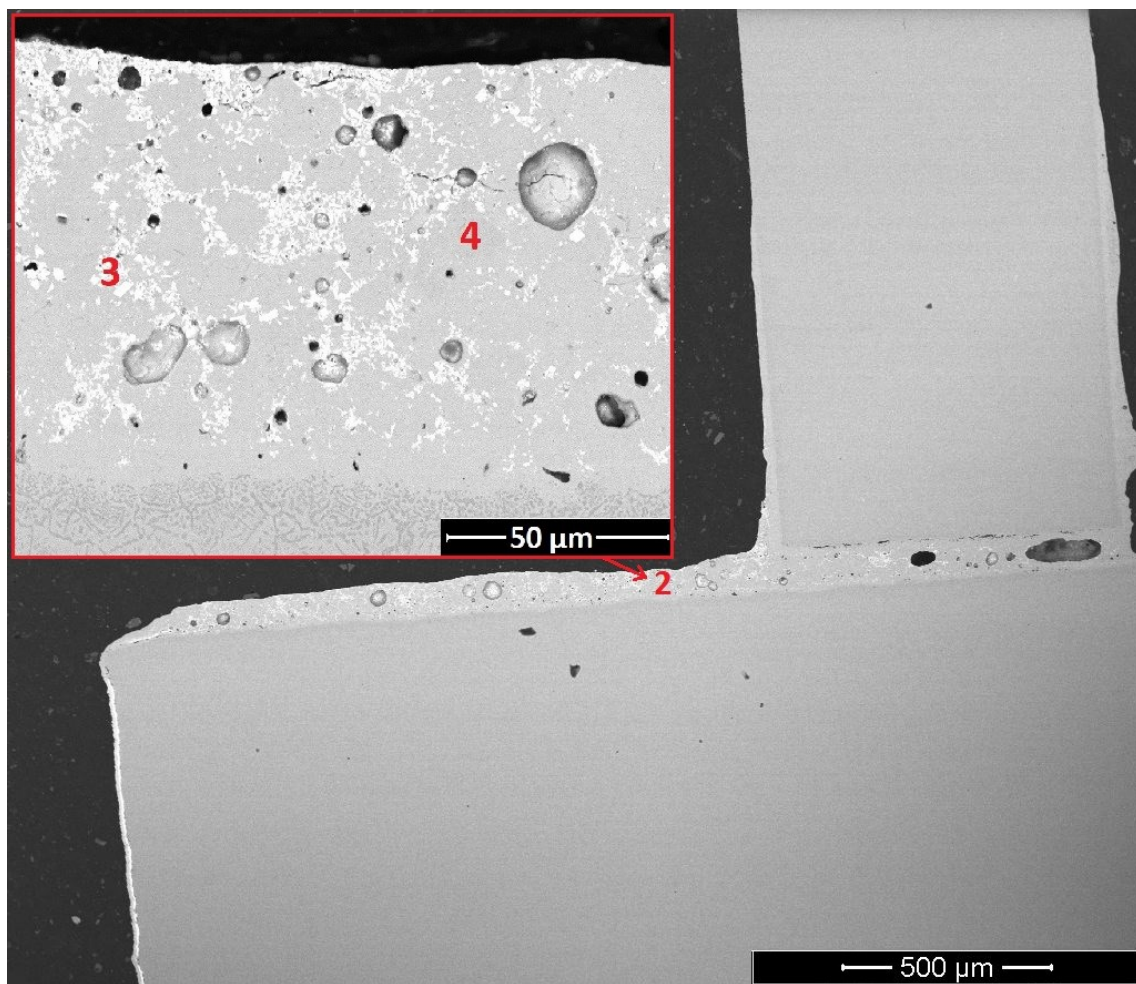
Při bližší analýze oblastí 2 lze ve vzniklém produktu reakce pájky a povlaku WCx pozorovat dvě od sebe zřetelně odlišitelné složky. První je při zobrazení BSE v rámci materiálového kontrastu výrazně světlejší. Důvodem je přítomnost těžkého prvku wolframu. Druhá oblast je při zobrazení BSE v rámci materiálového kontrastu tmavší. V této oblasti Wolfram detekován nebyl, prioritním prvkem je nikl.

Místa měření jsou ukázány na obrázku 88. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 26. (Oblastí s detekcí W je místo 3 a oblast bez detekce W je místo 4).

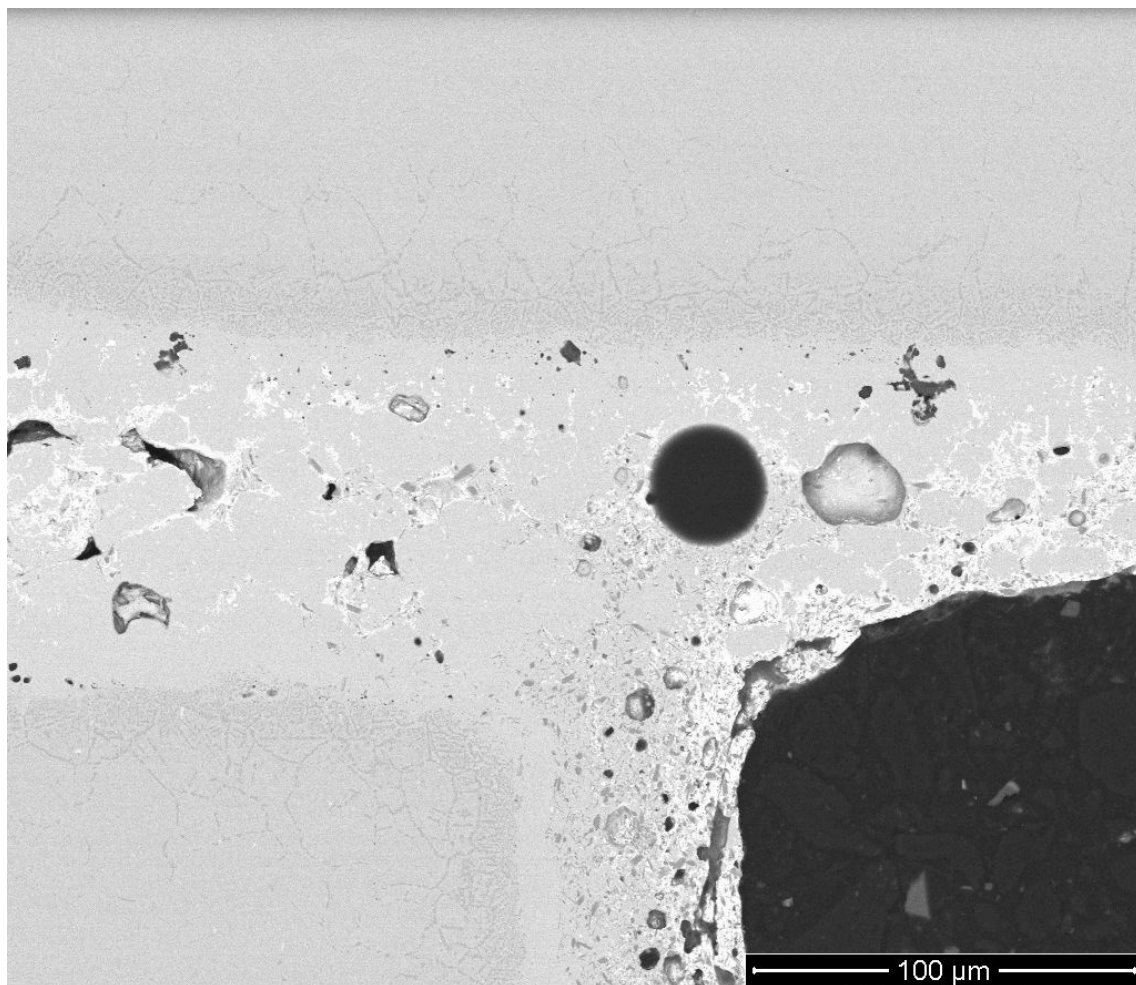
Z hodnot naměřených v oblasti 4, která byla hodnocena jako materiál pájky, nebyla prokázána výrazná difuze ze základního materiálu. Na obrázku 88 lze vidět difuzní kanály na okraji základního materiálu. Jak si lze povšimnout v tabulce 26, pájka AMS4777 obsahuje B, který vlivem difuzního gradientu difunduje do matrice základního materiálu. Tento jev je vidět také na obrázku 89, kde lze vidět difuzní kanály po hranicích zrn. Prvek B je nicméně velice lehký s at. č. 5, a tím je hůře hodnotitelný pomocí EDX.

Tabulka 26: Chemické složení oblasti 3 a 4 na vzorku 10 v porovnání s průměrnými hodnotami chemického složení pájky AMS4777.

Č. vzorku	Oblast měření				Pájka
10	3		4		AMS4777
Prvek	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %
Si	/	/	6,57	12,7	4,5
Cr	9,04	18,98	5,59	5,84	7
Fe	1,15	2,24	6,64	6,45	3
Ni	20,12	37,41	81,15	74,98	82,5
W	69,69	41,37	/	/	/
B	/	/	/	/	3,17



Obrázek 88: Vzorek 10 s označenými místy měření.



Obrázek 89: Vzorek 11 s viditelnými difuzními kanály, BSE

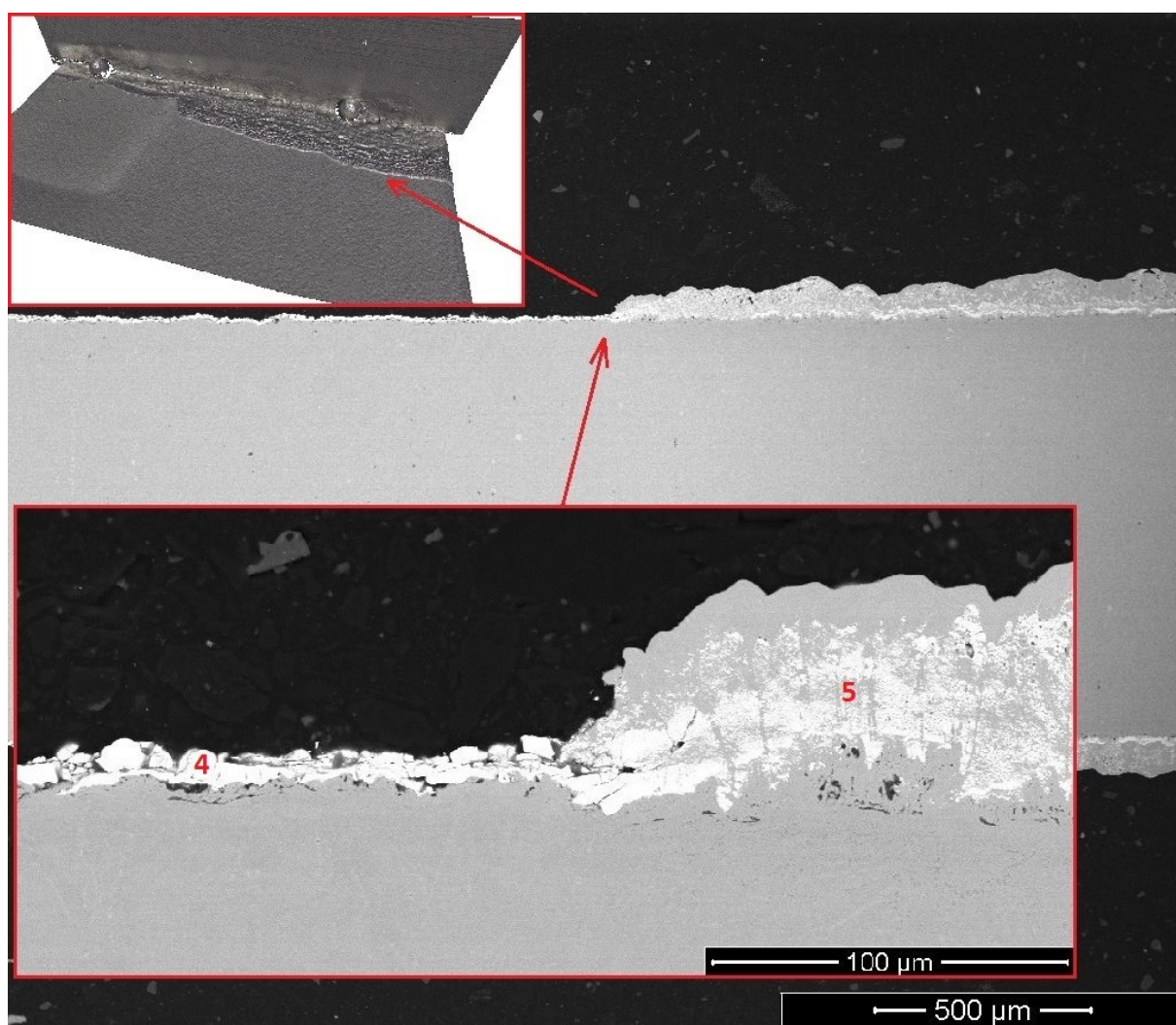
Na obrázku 90 lze vidět část vzorku s vrcholem smáčené plochy pájkou. Na snímku jde vidět přechod čistého WCx povlaku do produktu reakce pájky a povlaku WCx. Hodnoty chemického složení jsou uvedeny v tabulce 27. Křemík, který je také obsažen v pájce, nebyl v místě měření nalezen, a to pravděpodobně v důsledku omezené velikosti studované oblasti.

Na obrázku 90 lze pozorovat dislokaci povlaku WCx směrem od původního místa nanesení (rozhraní se základním materiálem). Rovněž šířka, kde je Wolfram detekován, narůstá z původní tloušťky 10,2 μm až k tloušťce vzniklého produktu.

Ke kompletnímu pochopení reakce pájky a WCx by bylo třeba dalšího zkoumání, ale dosavadní pozorování naznačuje, že povlak WCx byl pájkou od povrchu odtržen vlivem vzájemné interakce pájkového kovu a povlaku WC za vzniku vícefázové směsi, kdy jsou jednotlivé fáze mezi sebou difuzně spojeny.

Tabulka 27: Chemické složení oblastí 4 a 5 na vzorku 12.

Č, vzorku	Oblast měření				Pájka
12	4		5		AMS4777
Prvek	hm, %	at, %	hm, %	at, %	hm, %
Si	/	/	/	/	4,5
Cr	/	/	2,32	3,61	7
Fe	/	/	2,14	3,11	3
Ni	/	/	54,34	75,05	82,5
W	100	100	41,15	18,15	/
B	/	/	/	/	3,17



Obrázek 90: Vzorek 12 s označenými místy měření.

9 Závěr

Práce byla rozdělena do dvou na sebe navazujících experimentů. V prvním experimentu byla hodnocen vliv WCx povlaku na materiálech Cres 347, Inconel 625 a Inconel 718, a jeho vliv na abrazivzdornost. V druhém experimentu byla zkoumána možnost výroby kvalitního pájeného spoje dvou plechů, přičemž na jednom z jich byl vytvořen povlak WCx.

V prvním experimentu proběhla analýza povrchu povlaku WCx, při kterém byl zhodnocen vliv WCx povlaku na tepelné zatížení při procesu pájení. Výsledkem bylo, že povlak tímto nebyl výrazně ovlivněn, ve smyslu vzniku trhlin či prasklin v povlaku. Byl zde nalezen rozdíl v materiálovém kontrastu vzorků před a po pájení, který mohl být způsoben difuzními procesy při tepelném cyklu pájení nebo mírnou oxidací při tomto procesu. Následnou tryskací zkouškou však tento rozdíl neměl průkazný vliv na výsledky abrazivzdornosti.

Při následné metalografické analýze byly vizuálně hodnoceny mikrostrukturní změny mezi povlakem WCx a matricí základního materiálu. Mezi povlakem WCx a základním materiálem byly spatřeny mikrostrukturní změny, které jsou pravděpodobně tvořeny difuzí prvků z povlaku WCx, při tepelném procesu PAJ. Povlak WCx byl vizuálně hodnocen jako relativně drsný, kopírující podkladový materiál, s výskytem četných dutin a výstupků. Vzniklé dutiny, které jsou mimo jiné způsobeny počátečním vlivem drsnosti základního materiálu, mohou způsobit pokles abrazivzdorných vlastností, jelikož mohou tvořit místa s koncentrací napětí.

Na rozhraní těchto dvou vrstev lze také pozorovat dutiny, které tvoří nespojitosti mezi vrstvami. Ty mohou při následném mechanickém zatížení snižovat pevnostní charakteristiky povlaku, který může mít tendenci k delaminaci od základního materiálu.

Hodnocením tryskacích zkoušek, při kterých byl výsledkem vznik kráteru na vzorku, a následně měřena hloubka, která je při porovnání nepřímou úměrná velikosti abrazivzdornosti, bylo prokázáno navýšení odolnosti proti abrazi u vzorků, na kterých byl vytvořen povlak WCx, a to o 33 %. Vzorek 1 bez povlaku WCx vykazoval hloubku kráteru 22,1 μm , zatímco u vzorku 7, na kterém byl povlak vytvořen, dosahovala průměrná hloubka kráteru pouze 14,8 μm . Při zkoumání vlivu abraze na tepelné zatížení materiálu Cres 347 a Inconel 625 s WCx povlakem, nebyl prokázán vliv na změnu abrazivzdorných vlastností. Hodnoty dosahovaly 20,75 a 21,1 μm , a 14,8 a 14,35 μm . Narozdíl od předešlých materiálů, Inconel 718 s WCx povlakem disponoval navýšením abrazivzdorných vlastností při tepelném zpracování, a to jak při procesu

PAJ, tak i po PAJ + vytvrzení. Průměrná hodnota hloubky kráteru na vzorku tepelně nezátíženém dosahovala 14,8 μ m, následně <7,5 μ m s maximální hloubkou lokálních dutin 17 μ m na vzorku po procesu PAJ, a na vzorku, který prošel procesem PAJ i vytvrzením dosahoval vzniklý kráter do hloubky <5 μ m, s lokálními dutinami do maximální hloubky 18 μ m. Tento nárůst odolnosti proti abrazi lze pravděpodobně přičíst vytvrzení základní matrice materiálu Inconel 718 při tepelném zpracování. Při měření hloubky kráterů byla vizuálně hodnocena drsnost povrchu kráteru. Z tohoto hodnocení vyplývá, že povrch WCx povlaku je po zkoušce tryskáním relativně drsný, to může být způsobeno více vytryskanými původními dutinami, a naopak méně původními výstupky, na povrchu WCx povlaku. Vliv drsnosti na abrazi WCx povlaku by nicméně musel být předmětem dalšího zkoumání.

V první experimentální části byl prokázán pozitivní vliv WCx povlaku na abrazivzdorné vlastnosti. Druhá část se následně zabývá prozkoumáním vlivu pájení při tvorbě sestavy dvou plechů na ovlivnění vlastností WCx povlaku.

Při druhém experimentu bylo zkoumáno 5 vzorků, na kterých byl vytvořen povlak WCx vždy na jedné části sestavy, přičemž vzorek 10 a 13 byly galvanicky niklovány. Takto vytvořené vzorky byly následně zapájeny procesem PAJ do sestavy.

Byl hodnocen vliv povlaku WCx a Ni na pájení. Z vyhodnocení plyne, že povlaky WCx i Ni byly výrazně více smáčeny pájkou než samotný základní materiál. Výška smáčené plochy běžného pájeného spoje, který neobsahuje WCx povlak, je okolo 1 mm. Výšky smáčených ploch s WCx + Ni dosahovaly hodnot 4,33 až 5,76 mm, zatímco u vzorků pouze s WCx 2,62 až 3,62 mm. Nejnižší hodnoty dosáhnul vzorek 12, který byl tvořen ze dvou rozdílných základních materiálů. Plech s WCx povlakem byl tvořen materiálem Inconel 718 a protikus z Cres 347, přičemž Inconel 718 je hůře smáčen kvůli tvorbě oxidů Ti a Al. Pájka tedy měla tendenci smáčet více povrch Cres 347. Vliv základního materiálu byl spatřen také z porovnání hodnot vzorků pouze s WCx povlakem. Výška smáčené plochy dosáhla u pájené sestavy z Cres 347 hodnot 2,95 a 3,62 mm, zatímco z Inconel 718 pouze 2,88 a 3,07 mm.

Při metalografické analýze pájeného spoje byla hodnocena celistvost spoje v závislosti na vyrobené těsnosti spoje. Z vyhodnocení plyne, že těsnost spoje je velice důležitá pro vznik kvalitního spoje. Byly vyrobeny vzorky s těsností v rozmezí 30 – 300 μ m, přičemž u vzorku s nejmenší šířkou byl spoj pájkou vyplněn a naopak s největší šířkou nebyla sestava dostatečně spojena. Na většině vzorcích spoj obsahoval četné množství dutin, které převážně vznikly na místech s rozšiřující se těsností ve spoji. V pájce, která smáčela okolní povrch WCx, byly

spatřeny dutiny, které jsou pravděpodobně tvořeny reakcemi pájky s WCx povlakem. Vznik těchto dutin by však musel být předmětem dalšího zkoumání.

V poslední řadě bylo hodnoceno ovlivnění povlaku WCx pájkou. Ze snímků z SEM a z analýzy EDX vyplývá, že pájka rozpouští povlak WCx za tvorby dvou složek. První složka je tvořena prvky obsaženými v pájce, zatímco druhá je tvořena zejména W. Rozhraní mezi složkami má difuzní charakter bez ostrých hranic. Takto vytvořená povrchová vrstva může mít výrazně odlišné abrazivzdorné vlastnosti v porovnání se samotným povlakem WCx. Povrch základního materiálu byl pravděpodobně ovlivněn difuzí bóru po hranicích zrn, díky velkému difuznímu gradientu. Při hodnocení prvků Si a W pomocí EDX byla zjištěna jejich možná záměna vlivem překrytí peaků. K přesnému odlišení těchto prvků by bylo vhodnější použití vlnově disperzní analýzy, která by musela být cílem dalšího výzkumu.

Z celkového vyhodnocení tedy plyne, že povlak WCx může být velice přínosný k životnosti součástí v aplikaci, kde je potřebná zvýšená odolnost proti abrazi. Nicméně velice dobrá smáčivost povlaku WCx a pájky, společně s náročnou výrobou pájeného spoje s konstantní těsností, prozatím nedovolují aplikaci ve výrobním sektoru.

10 Literatura

- [1] *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*. ASM International, 1997. ISBN 978-0-87170-596-9.
- [2] BRASUNAS, A. de S., J.T. GOW a D. E. HARDER. *Symp. Materials Gas Turbines*. ASTM, 1946.
- [3] CHANDRA, K., Vivekanand KAIN a R. TEWARI. Microstructural and electrochemical characterisation of heat-treated 347 stainless steel with different phases. *Corrosion Science* [online]. 2013, **67**, 118-129 [cit. 2021-03-14]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2012.10.011
- [4] DURAND-CHARRE, M. *The Microstructure of Superalloys*. Gordon & Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997. 121 p.
- [5] NĚMEC, K. *Vliv podmínek zatěžování na strukturu a vlastnosti litých niklových superslitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005.
- [6] DE OLIVEIRA, Mauro, Antônio COUTO, Gisele ALMEIDA, Danieli REIS, Nelson DE LIMA a Renato BALDAN. Mechanical Behavior of Inconel 625 at Elevated Temperatures. *Metals* [online]. 2019, 9(3), 13 [cit. 2021-02-09]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met9030301
- [7] SHANKAR, Vani, K BHANU SANKARA RAO a S.L MANNAN. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2001, **288**(2-3), 222-232 [cit. 2021-03-14]. ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3115(00)00723-6
- [8] TEHOVNIK, Franc, Jaka BURJA a Bojan PODGORNIK ... Microstructural evolution of Inconel 625 during hot rolling. *Materiali in tehnologije* [online]. 2015, **49**(5), 801-806 [cit. 2021-03-14]. ISSN 15802949. Dostupné z: doi:10.17222/mit.2015.274
- [9] *Hightempmetals: INCONEL 718 TECHNICAL DATA* [online]. [cit. 2021-02-09]. Dostupné z: <https://www.hightempmetals.com/techdata/hitempInconel718data.php>
- [10] THOMAS, A., M. EL-WAHABI, J.M. CABRERA a J.M. PRADO. High temperature deformation of Inconel 718. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2006, **177**(1-3), 469-472 [cit. 2021-03-14]. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.04.072
- [11] KLAPKA, Lukáš. *Vliv mezioperačního žíhání při výrobě tvářených dílů z korozivzdorných ocelí a niklových superslitin*. Ostrava, 2019. Bakalářská práce. VŠB Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Petra Váňová, Ph.D.

- [12] LASEK, Stanislav. *ZÁKLADY DEGRADAČNÍCH PROCESŮ*. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3373-6.
- [13] *Annual Book of Standards: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*. Vol 03.02. ASTM, 1987, s. 243-250.
- [14] *ASM Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology*. Volume 18. ASM International, 2017. ISBN 978-1-62708-141-2.
- [15] R. BLICKENSDECKER, B.W. MADSEN, J. H. TYLEZAK, Comparison of Several Types of Abrasive Wear Tests, *Proceedings of the International Conference on Wear of Materials*, American Society of Mechanical Engineers, 1985, s. 313
- [16] J.F. ARCHARD, Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *J. Appl. Phys.*, Vol 24, 1953, s. 981
- [17] M.M. KRUSHCHOV, M.A. BABICHEV, An Investigation of the Wear of Metals and Alloys by Rubbing on an Adhesive Surface, *Friction and Wear in Machinery*, Vol 12, 1958, s. 1-13
- [18] R.C.D. RICHARDSON, The Maximum Hardness of Strained Surfaces and the Abrasive Wear of Metals and Alloys, *Wear*, Vol 10, 1967, s. 353-382
- [19] S. SOEMANTRI, A. C. MCGEE, I. FINNIE, Some Aspects of Abrasive Wear at Elevated Temperatures, *Proceedings of the International Conference on Wear of Materials*, American Society of Mechanical Engineers, 1985, s. 338
- [20] J. LARSEN-BASSE, Influence of Atmospheric Humidity on Abrasive Wear-I. 3 - Body Abrasion, *Wear*, Vol 31, 1975, s. 373-379
- [21] J. LARSEN-BASSE, Influence of Atmospheric Humidity on Abrasive Wear-II. 2 - Body Abrasion, *Wear*, Vol 32, 1975, s. 9-14
- [22] *Brazing handbook*. 5th ed. 550 N.W. LeJeune Road, Miami, FL 33126: American Welding Society, 2007. ISBN 978-0-87171-046-8.
- [23] JECH, D. *Příprava a strukturní stabilita nanokrystalických tepelných bariér*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 129 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Švejcar, CSc.
- [24] PASKVALE, Srečko. *Properties of PVD hard coatings*. LJUBLJANA, 2007. UNIVERSITY OF LJUBLJANA - FACULTY OF MATHEMATICS AND PHYSICS. Vedoucí práce Dr. Peter Panjan.

- [25] PVD PROCESSES AND COATING MATERIALS. *Https://materion.com/* [online]. [cit. 2021-03-11]. Dostupné z: <https://materion.com/resource-center/newsletters/newsletter-archives/coating-materials-news-2000-to-2010/pvd-processes-and-coating-materials>
- [26] SUN, Jialin, Jun ZHAO, Zhifu HUANG, et al. A Review on Binderless Tungsten Carbide: Development and Application. *Nano-Micro Letters* [online]. 2020, **12**(1) [cit. 2021-03-14]. ISSN 2311-6706. Dostupné z: doi:10.1007/s40820-019-0346-1
- [27] ESTEVE, J., G. ZAMBRANO, C. RINCON, E. MARTINEZ, H. GALINDO a P. PRIETO. Mechanical and tribological properties of tungsten carbide sputtered coatings. *Thin Solid Films* [online]. 2000, **373**(1-2), 282-286 [cit. 2021-03-14]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6090(00)01108-1
- [28] NOVOTNÝ, M. *Metody povlakování řezných nástrojů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 50 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Anton Humár, CSc.
- [29] KANTAR, Filip. *PVD POVLAKY NOVÉ GENERACE*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Aleš JAROŠ.